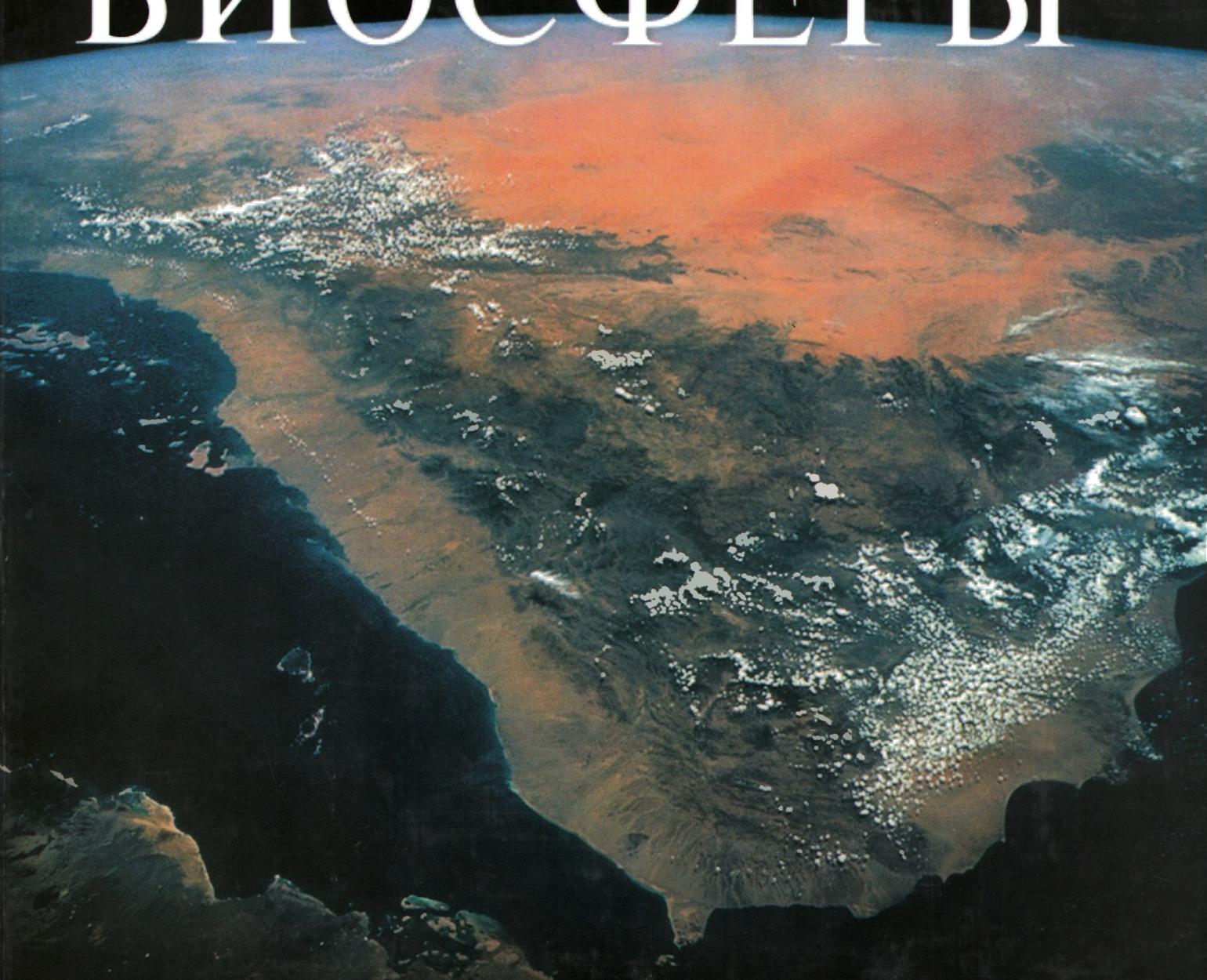


Проблемы _____
зарождения и эволюции
БИОСФЕРЫ



Под редакцией
академика
Э. М. Галимова

ПРОБЛЕМЫ ЗАРОЖДЕНИЯ И ЭВОЛЮЦИИ БИОСФЕРЫ

Под редакцией
академика
Э. М. Галимова

Совет Подпрограммы 1 Программы № 18
Президиума РАН «Проблемы зарождения
и эволюции биосферы»



URSS
МОСКВА

Проблемы зарождения и эволюции биосферы / Под ред. Э. М. Галимова.
М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2008. — 552 с.

Настоящее издание — сборник статей коллектива ученых, представляющих более двадцати институтов Российской академии наук (шесть из девяти ее отделений) и других организаций, объединенных координированными исследованиями по Программе № 18 (Подпрограмма 1) Президиума РАН: «Проблемы зарождения и эволюции биосферы». В книге рассматриваются теоретические аспекты проблемы происхождения жизни. Выдвинуты оригинальные гипотезы. Изложены результаты экспериментального синтеза соединений, имеющих предбиологическое значение, включая АТФ. Рассмотрены фотоактивные системы. Особое внимание уделено проблемам реконструкции геохимической обстановки возникновения жизни на Земле, включая проблему формирования системы Земля—Луна. Рассмотрены процессы, протекавшие на допланетной стадии эволюции Солнечной системы и на ранней Земле. Сборник включает также статьи, освещающие отдельные стороны истории биосферы.

Опыт исследования одной из фундаментальных проблем естествознания — проблемы происхождения жизни — объединенными усилиями специалистов в области геохимии, физики, химии, биологии и математики, является уникальным. Полученные результаты и высказанные идеи будут интересны широкому кругу научных работников разного профиля и студентов.

Издательство «Книжный дом «ЛИБРОКОМ»». 117312, Москва, пр-т Шестидесятилетия Октября, 9.
Формат 60×90/8. Печ. л. 69. Зак. № 1665

Отпечатано с готовых диапозитивов в ООО «Полиграфический комбинат «Зауралье».
640022, Курган, ул. К. Маркса, 106.

ISBN 978-5-397-00279-0

© Российская академия наук, 2008
© Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2008



6659 ID 85506



Все права защищены. Никакая часть настоящей книги не может быть воспроизведена или передана в какой бы то ни было форме и какими бы то ни было средствами, будь то электронные или механические, включая фотокопирование и запись на магнитный носитель, а также размещение в Интернете, если на то нет письменного разрешения владельцев.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	7
Что такое жизнь? Вместо введения. (Э. М. Галимов).....	9

Глава I. Теоретические аспекты проблем происхождения жизни

Э. М. Галимов

Концепция устойчивого упорядочения и АТФ-зависимый механизм происхождения жизни.....	23
--	----

Л. А. Грибов, В. И. Баранов

Молекулы и жизнь.....	33
-----------------------	----

*С. Д. Варфоломеев, О. В. Демина, А. А. Ходонов,
А. В. Лаптев, Е. Н. Николаев, А. С. Кононихин*

Предбиологическая эволюция макромолекул. Мир пептидов.....	57
--	----

В. А. Дементьев

Компьютерное моделирование процесса возникновения генетического кода.....	79
---	----

Глава II. Экспериментальные исследования. Синтезы АТФ. Фотоактивные системы

*М. С. Крицкий, Т. А. Телегина, Т. А. Людникова, М. П. Колесников,
Ю. Л. Вечтомова, О. А. Дашина, Е. А. Свиридов*

Фотохимия коферментов как область эволюционных исследований.....	97
--	----

И. В. Михура, В. А. Палюлин, Н. В. Бовин, А. А. Формановский

Компьютерное исследование возможных механизмов синтеза аденина.....	111
---	-----

А. А. Чинарев, С. В. Цыганкова, И. В. Кубракова, Н. В. Бовин

Обособление и концентрирование аденозинтрифосфата в пребиотических условиях: гипотеза и экспериментальные данные.....	119
---	-----

В. М. Лупатов, В. П. Стрижов, О. О. Найда

Синтез аденина при импульсном разряде в газовой фазе.....	127
---	-----

*И. С. Кулаев, Т. В. Кулаковская, В. М. Вагабов, Л. П. Личко,
Н. А. Андреева, Л. В. Триписенко, Л. П. Рязанова*

Особенности биогенного образования минеральных фосфорных соединений микроорганизмами, находящимися на различных стадиях эволюции.....	137
---	-----

<i>М. В. Герасимов, Э. Н. Сафонова</i> Роль ударных процессов в абиогенном синтезе органического вещества на ранних этапах формирования Земли.....	145
<i>Е. А. Кузичева, Н. Б. Гонтарева, М. Б. Симаков</i> Абиогенный синтез биологически значимых соединений под действием источников энергии открытого космического пространства	155
<i>В. Л. Рапопорт, В. М. Малкин, Н. А. Быков, В. В. Горючко</i> Люминесцентное обнаружение и изучение прочносвязанных стэкинг-агрегатов азотистых оснований нуклеиновых кислот, нуклеозидов и нуклеотидов в воде и на поверхности кварца – кандидатов на роль первых генетических матриц	169
<i>О. С. Неделина, О. Н. Бржевская, Е. Н. Дегтярёв, А. С. Зубков, В. И. Артюхов, Л. А. Чернозатонский</i> Химические интермедиаты в фотомоделях синтеза АТФ.....	179
<i>И. А. Наговицын, Г. К. Чудинова, В. В. Савранский, Г. В. Синько, Г. Г. Комиссаров</i> Оптические и фотоэлектрохимические свойства природных фотосинтетических пигментов и порфиринов. Роль пероксида водорода	189
<i>А. В. Лобанов, Ю. А. Сафина, О. В. Неврова, Г. Г. Комиссаров</i> Взаимопревращение O_2 и H_2O_2 при облучении насыщенных воздухом суспензий хлорофилл/силикагель/вода.....	195
<i>В. А. Илатовский, Г. А. Птицын, Г. Г. Комиссаров</i> Зависимость фотокаталитических свойств порфиринов от природы центрального атома металла	203

Глава III. Формирование системы Земля–Луна. Процессы в протопланетном облаке

<i>Э. М. Галимов</i> Современное состояние проблемы происхождения системы Земля–Луна.....	213
<i>М. Я. Маров, А. В. Колесниченко, А. Б. Макалкин, В. А. Дорофеева, И. Н. Зиглина, А. В. Чернов</i> От протосолнечного облака к планетной системе: Модель эволюции газопылевого диска.....	223
<i>В. В. Адушкин, А. В. Витязев, Г. В. Печерникова</i> В развитие теории происхождения и ранней эволюции Земли.....	275
<i>А. В. Забродин, Е. А. Забродина, М. С. Легкоступов, К. В. Мануковский, Л. А. Плинер</i> Некоторые модели описания протопланетного диска Солнца на начальной стадии его эволюции	297
<i>О. Л. Кусков, В. А. Кронрод</i> Валовый состав и размеры ядра Луны	317

А. А. Ле-Захаров, А. М. Кривцов

Разработка алгоритмов расчета столкновительной динамики гравитирующих частиц для моделирования образования системы Земля–Луна в результате гравитационного коллапса пылевого облака..... 329

А. А. Арискин, О. И. Яковлев, К. А. Бычков, Г. С. Бармина, Г. С. Николаев

Импульсный нагрев конденсатов газовой-пылевой небулы как механизм сопряженного образования силикатных хондр и металла 345

Глава IV. Обстановка на ранней Земле

А. А. Кадик

Дегазация мантии Земли при плавлении и формировании металлического ядра планеты: результаты экспериментального моделирования 367

С. А. Силантьев, Е. В. Бибикова, А. А. Арискин

Формирование первого силикатного вещества Земли: возможные механизмы и источники 381

Ю. В. Наточин, Б. Н. Рыженко, Э. М. Галимов

Роль солевого состава (K/Na) водной среды в биологической эволюции..... 403

*Ю. И. Зецер, Ю. Н. Киселев, Ю. В. Поклад, О. П. Попова,
В. А. Рыбаков, Р. А. Дмитриева, Т. В. Доскина, А. Е. Недачин*

Выживаемость бактерий и фагов под действием кратковременного нагрева, УФ-излучения и потока электронов 409

Глава V. События и факторы эволюции биосферы

М. А. Федонкин

Роль водорода и металлов в становлении и эволюции метаболических систем..... 417

А. Л. Верещака

Нанобиота Мирового океана: роль в современных экосистемах, возможности реконструкции древних экосистем 439

М. С. Бараш

Эволюция и развитие морской биоты в палеозое под влиянием абиотических факторов 457

О. Н. Зезина

Реликты и «живые ископаемые» как свидетели истории формирования современной фауны океана..... 479

Г. Н. Батулин

Накопление углеродистых и фосфатных отложений в фанерозое в связи с интенсивностью вулканизма..... 485

<i>В. А. Алексеев, А. И. Ивлиев, Л. Ф. Семёнова, А. В. Фисенко</i> Климатические изменения на Земле и возможная их связь с вариациями солнечной активности	503
<i>М. А. Ахметьев, Г. Н. Александрова, В. Н. Беньямовский, В. С. Вишневская, Ю. О. Гаврилов, А. Б. Герман, Н. И. Запорожец, Т. М. Кодрул, М. Г. Моисеева, С. В. Наугольных, Т. В. Орешкина, К. А. Печникова, Н. М. Чумаков, Е. А. Щербинина</i> Причинно-следственные связи и факторы глобальных биосферных перестроек в фанерозое.....	509
<i>В. Н. Подковыров</i> Палеоэкология и тафономия лахандинской микробиоты верхнего рифея Сибири	531
<i>Т. Н. Герман</i> Новые морфотипы из лахандинской микробиоты верхнего рифея Сибири	541
<i>Е. Ю. Голубкова, Е. Г. Раевская</i> Комплексы микрофоссилий венда Восточной Сибири и их биостратиграфический потенциал	547

ПРЕДИСЛОВИЕ

По определению биосфера – геологическая оболочка Земли, населенная живыми организмами. Поэтому проблема зарождения и эволюции биосферы – есть проблема прежде всего геологическая. Современные геологические проблемы давно уже не решаются классическими методами наблюдений и опробования. Они решаются средствами физики, химии, биологии и математики. Именно такой многодисциплинарный подход был изначально положен в основу выполнения программы, названию которой отвечает название этой книги.

Программа возникла в 2003 году, когда, после нескольких лет совершенно бедственного положения науки в стране, Академия наук получила небольшие средства и Президиум Российской академии наук направил их на целевое финансирование ряда исследовательских программ. Одной из них стала Программа № 18 Президиума РАН «Проблемы зарождения и эволюции биосферы» (первые два года она имела номер 25). Так сложилось, что организационно она подразделилась на две подпрограммы. В первую входили преимущественно академические институты Москвы и Санкт-Петербурга, во вторую – преимущественно институты Сибири, Урала и Дальнего Востока.

Координаторами подпрограммы № 1 были назначены академики М. В. Виноградов и Э. М. Галимов. К великому сожалению, выдающийся биолог, один из главных инициаторов Программы Михаил Евгеньевич Виноградов в мае 2007 года ушел из жизни. Был избран совет подпрограммы: академики В. В. Адушкин, В. Т. Иванов, М. Я. Маров, Ю. В. Наточин, М. А. Семихатов, М. А. Федонкин, члены-корреспонденты С. Д. Варфоломеев, Л. А. Грибов, профессора А. Л. Верещака, А. А. Кадик, О. Г. Сорохтин. В работе принимали участие более 30 научных групп из 15 академических институтов: Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского, Института биохимии им. А. Н. Баха, Геологического института, Института биоорганической химии им. М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова, Института океанологии им. П. П. Ширшова, Института прикладной математики им М. В. Келдыша, Института физиологии и биохимии им. И. М. Сеченова (С.-Петербург), Института биохимической физики им. Н. М. Эмануэля, Института проблем машиностроения (С.-Петербург), Института геологии Карельского научного центра и др.

По тематике Программы ежегодно проводились конференции, в том числе с международным участием (в С.-Петербурге в 2006 году и Терсколе в 2007 году).

В этой книге представлены работы, которые поддерживались финансово Программой № 18 (подпрограмма № 1) Президиума РАН. Конечно, в течение последних лет были выпущены многие десятки статей, несколько монографий, в которых были опубликованы результаты, полученные в ходе работ по Программе. Поэтому этот сборник нельзя назвать итоговым собранием всех выполненных работ. Тем не менее содержание его отражает наиболее заметные результаты, структуру, идеологию и основные направления исследований.

Книга состоит из пяти глав. Многие вошедшие в нее работы обсуждались в ходе их выполнения, рассматривались на конференциях и семинарах. Поэтому книгу скорее следовало бы рассматривать не как сборник отдельных статей, а как коллективную монографию, написанную с участием более 120 авторов.

Ключевое место занимает проблема происхождения жизни. Что такое жизнь и можно ли понять ее зарождение и развитие, оставаясь в пределах известных нам законов физики и химии? Значительное число работ посвящено экспериментальным исследованиям по синтезу органических соединений, значимых для предбиологической эволюции, в том числе фотоактивных систем. Особенностью построения нашей программы было рассмотрение проблемы происхождения жизни в контексте зарождения и эволюции Солнечной системы, начиная с допланетной стадии и включая события ранней истории Земли. Последняя глава объединяет работы, отражающие современные проблемы и подходы к исследованию разных сторон биологической эволюции.

Программные исследования в отличие от инициативных исследований по определению выполняются ведущими коллективами под руководством ведущих ученых соответствующих направлений. Поэтому можно говорить о том, что эта книга в затронутых вопросах отражает позицию Российской научной школы. В отдельных случаях эта позиция расходится с западными парадигмами. Это касается, например, «мира РНК», роли АТФ, гипотезы «мегаимпакта» в происхождении Луны, теории аккумуляции планет и др. Высказано много новых идей. Представленные работы подвергались тщательному рецензированию. Книга публикуется по постановлению Совета Программы № 18 (Подпрограммы № 1).

ЧТО ТАКОЕ ЖИЗНЬ? ВМЕСТО ВВЕДЕНИЯ

Не существует общепринятого определения понятия жизнь. Энциклопедия Britannica дает следующее определение – «состояние материального комплекса или индивидуума, характеризующееся способностью выполнять определенные функциональные действия, включая метаболизм, рост, воспроизведение и некоторые формы реагирования и адаптации». Энциклопедия, однако, признает, что этими свойствами могут быть наделены и искусственно созданные механизмы. Часто цитируемое определение, принадлежащее Франсуа Джекобу – «живые организмы представляют собой объекты, где встречаются три потока: вещества, энергии и информации», – подходит и к токарному станку с программным управлением.

По-видимому, нельзя определить жизнь через свойства или состояния живых организмов и систем. Принципиальное различие организма и машины состоит не в различии их свойств, а в их предшествующей истории. Поэтому предпочтительны определения жизни, включающие участие фактора эволюции. Например, известный американский биолог Джерри Джойс дает следующее определение, разделяемое многими исследователями: «Жизнь это система саморегулирующихся молекул, которая способна подвергаться дарвиновской селекции и эволюции». Однако дефиниция обычно содержит наблюдаемую характеристику без ее интерпретации. Например, «дарвиновская селекция» или какой-то иной механизм эволюции – это вопрос интерпретации явления, а не его характеристика. Очевидной и наиболее общей характеристикой жизни является наблюдаемое возрастание упорядочения вовлеченного в процессе жизнедеятельности материала, как в течение жизни индивидуума (*онтогенезе*), так и в течение всей истории эволюции жизни, начиная с ее зарождения миллиарды лет назад. Де Дюве (de Duve) с юмором отметил: «жизнь это то, что является общим для всех живых существ». Между тем в сказанном есть большой смысл. Наиболее общим является то, что в своей основе они представляют соединения углерода. Из всех химических элементов только углерод обладает набором химических свойств, обеспечивающих строение и функции живых организмов, включая биополимерные структуры, ферментативный катализ и способность к репликации.

Отсюда наиболее общим определением жизни мне представляется следующее: **жизнь – это явление возрастающего и наследуемого упорядочения, присущее при определенных условиях химической истории соединений углерода.** В этом сборнике представлены работы, раскрывающие это определение.

В науке и обществе были и сохраняются до сих пор разные мировоззренческие позиции в отношении сущности и происхождения жизни. Сложное, не похожее на объекты неорганического мира, поведение живых существ, наличие у высших организмов самосознания порождали представления о том, что жизнь нельзя объяснить только в рамках физических и химических законов, что существует некая жизненная сила («vital force»), управляющая процессами в организме. Это направление мысли, названное витализмом, не получило подтверждения в науке.

В 1859 г. Ч. Дарвин опубликовал свой знаменитый труд: «Происхождение видов путем естественного отбора или сохранение избранных рас в борьбе за жизнь». Эта работа ока-

- зала огромное влияние на естественно-научное мышление в последующие полтора столетия. Д. Денет, пожалуй, наиболее ярко определил современный рейтинг дарвинизма: «Если бы я присуждал награду за когда-либо и кем-либо выдвинутую наилучшую идею, я бы отдал ее скорее Дарвину, чем Ньютону, Эйнштейну или кому-либо еще. В одной строке идея эволюции путем естественного отбора связывает воедино область понятий жизни, причины и следствия, механизма и физического закона».

Дарвинизм предлагает естественный механизм превращения случайных изменений в направленный процесс эволюции. Отпадает необходимость постулирования заданной целесообразности, изначального замысла, неизбежно связанного с идеей Творца. Указывает способ, которым «слепая» природа эволюционирует от простого к сложному, действуя как бы против течения, предписываемого общим законом развития материи. Дарвиновская теория была изложена почти одновременно с введением понятия энтропии и формулировкой Клаузиусом второго закона термодинамики. Следует уточнить, что дарвиновский отбор не тождественен понятию отбора вообще. В биологии Ламарк, еще до Дарвина, развивал представления о естественном отборе и адаптации как движущей силе эволюции. Суть дарвиновского учения состоит в том, что случайные изменения, будучи подвергнуты проверке отбором, распространяются на всю популяцию и становятся новым шагом в эволюции, если они обеспечивают преимущества их носителям в конкурентной борьбе за выживание. В той мере, в какой Дарвиновская концепция применяется к явлениям адаптации и биологического разнообразия, она справедлива и подтверждается многочисленными наблюдениями. Но как общая теория эволюции она сталкивается с трудностями. Эти трудности в конечном счете проистекают из того, что дарвинизм не является теорией упорядочения, а естественный отбор не является фактором упорядочения. Поэтому, в частности, дарвинизм оказывается непродуктивным применительно к объяснению происхождения жизни. К понятию упорядочения обращались в разной интерпретации И. Пригожин, М. Эйген, С. Кауфман.

Открывшаяся в результате успехов молекулярной биологии исключительная сложность и видимая целевая предназначенность молекулярных механизмов, не находящая правдоподобного объяснения в рамках дарвинизма, – механизмов, как бы спроектированных в соответствии с неким замыслом, привела к возрождению теологических концепций: «дизайнера», «творца» и т. п. Вообще, противоречие между основополагающей для науки идеей о принципиальном отсутствии внешнего замысла и цели в развитии материального мира и очевидным присутствием цели в мире живых существ Жак Моно (J. Monod) назвал «глубоким эпистемологическим противоречием, с которым фактически связана основная проблема биологии». В действиях даже самых примитивных организмов присутствует цель, не говоря уже о поведении разумных существ. Если цель (замысел) присутствует в природе, то почему не допустить присутствие изначального замысла?

Считается, что коренное различие между научным и религиозным миропониманием состоит в том, что научное утверждение требует доказательств, а религиозное принимает на веру. Нужно заметить, однако, что в основе всех фундаментальных наук лежат принятые на веру утверждения – аксиомы. Всем известны аксиомы евклидовой геометрии. Закон Кулона – тоже аксиоматическое обобщение наблюдений. Если его дополнить одним из законов, охватывающих магнитные явления, приняв его за аксиому, то, основываясь на них, можно логически вывести всю теоретическую электродинамику. Закон сохранения энергии также ни из чего не выводим. Мы в него *верим*. Второй закон термодинамики, утверждающий, что развитие любой изолированной системы всегда ведет к деградации и установлению наиболее примитивного равновесного состояния, – это также аксиоматическое утверждение, не выводимое в рамках термодинамики. Главным свойством научных

аксиом в отличие от религиозных верований является то, что выводы, предсказанные на их основе, отвечают наблюдениям, и эти наблюдения воспроизводимы. Но на вопрос, почему имеет место данная аксиома, нам нечего ответить, кроме того, что «так устроен мир».

С равным правом можно сказать: «так устроил бог». Существуют явления, несводимые, или которые мы не умеем сводить, к установленным в науке законам. Например, почему известные нам физические константы имеют именно эти значения, а не иные? Что означает конечность или бесконечность Вселенной? В ответах на эти вопросы у науки нет преимуществ перед религией, Наука не может претендовать на истину там, где она не может предложить свойственные ей доказательные и проверяемые утверждения. Способна ли наука объяснить феномен жизни, т. е. свести объяснение явления возрастающего упорядочения к известным законам, или это требует введения новой аксиомы, иначе говоря, признания того, что «так устроил бог»?

Мы должны согласиться с тем, что вопрос о происхождении жизни затрагивает способ мышления и мировоззренческие позиции людей. Попробуем, однако, искать ответ, просто исследуя физику явления.

Я полагаю, что жизнь как явление может быть вполне адекватно описана в рамках определенной интерпретации известных законов природы. Этому посвящена моя статья в первой части сборника, которая написана в развитие концепции, изложенной в опубликованной ранее книге «Феномен жизни». Суть ее состоит в том, что в пределах любой изолированной системы наряду с доминирующей тенденцией к разупорядочению может иметь место **устойчивое** возрастание упорядочения, при условии, что процессы упорядочения и разупорядочения микроскопически *сопряжены*, что они составляют *стационарную* систему и что имеется источник *энергии*, поддерживающий стационарное состояние. Предполагается, что ключевую роль в этом процессе, с предбиологического времени до сегодняшнего дня, играла молекула *аденозитрифосфата* (АТФ).

Целевое поведение вполне совместимо с представлением о происхождении и развитии жизни как объективного природного процесса, если стоять на почве вышеприведенного определения жизни как эволюционирующего упорядочения. Целевое поведение налагает ограничение на свободу поведения. Ограничение степеней свободы есть не что иное, как упорядочение. Поэтому присущие живым организмам действия в соответствии с целью являются проявлением одной из форм упорядочения, которое может быть структурным, поведенческим, системным.

События упорядочения, сопряженные с разупорядочением, повсеместно встречаются в природе, как в органическом, так и в минеральном мире. В неорганическом мире, однако, эволюция упорядочения не может пройти слишком далеко. Напротив, в мире органических соединений упорядочение может развиваться в течение миллиардов лет. Это обусловлено уникальными свойствами определенных соединений углерода.

Таковыми соединениями являются аминокислотные цепочки (пептиды), являющиеся главными агентами процесса упорядочения, и цепочки нуклеотидов, являющиеся главными агентами воспроизводства пептидов и, следовательно, наследуемого развития упорядочения.

Еще раз подчеркнем, что жизнь, достигшая невероятной степени упорядочения на Земле, могла развиваться только на базе уникальных свойств химии углерода. Л. А. Грибов и В. И. Баранов (Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН) в этом сборнике рассматривают еще один аспект. Они показывают, что жизнь могла развиваться только на основе молекулярных систем. Только они обладают достаточной информационной емкостью.

Катализатор, кристаллическая подложка ограничивают характер взаимодействий и селективно предопределяют тот тип реакций, который возможен в поле их локального влияния. Образование или включение катализатора в систему всегда есть акт системного упорядочения.

Особенностью развития живой материи является то, что упорядочение происходит на микроскопическом уровне, а путем размножения переводится на макроскопический уровень. Этот принцип действует на всех иерархических уровнях: клетка – многоклеточный организм, индивидуум – популяция. Это определяет, с одной стороны, устойчивость системы, с другой – изменчивость.

С. Д. Варфоломеев с сотрудниками (Институт биохимической физики) представили работу, в которой они изучили экспериментально процесс каталитической селекции микромолекул в условиях термоциклирования и рассматривают значение этого процесса в предбиологической эволюции.

Концепция упорядочения дает новую интерпретацию понятию *генетический код*. На этом я также остановлюсь чуть подробнее при кратком изложении концепции упорядочения в специальной статье в этом сборнике. В. А. Дементьев (Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН) разработал компьютерную программу, имитирующую процесс упорядочения. Одной группе частиц были приписаны свойства аминокислот и способность к упорядочиванию, другой – свойства нуклеотидов и способность к репликации. При задании определенным образом общего вектора к упорядочиванию, исследовался вопрос, в состоянии ли система обнаружить в качестве оптимального пути развития установление соответствия между «аминокислотами» и «нуклеотидами», т. е. установление генетического кода. Соответствующая статья публикуется в этом сборнике.

Ряд глубоких теоретических и экспериментальных работ, связанных с анализом путей синтеза АТФ и других структур, выполнен в Институте биоорганической химии РАН В. Н. Бовиным с сотрудниками (И. В. Михура и др., А. А. Чинарев и др.). Отдельные стороны синтеза АТФ обсуждаются в работах О. С. Неделиной с соавторами (Институт биохимической физики РАН) и В. М. Лупатова с соавторами (Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН).

Немаловажное значение для логической замкнутости АТФ-модели имеет вопрос о механизме фосфорилирования, т. е. восстановлении работоспособности АТФ в качестве источника энергии в стационарной системе. Этот вопрос был исследован М. С. Крицким с сотрудниками, и найдено, что имеет место простой и эффективный механизм фотофосфорилирования АДФ. Соответствующая статья помещена в этом сборнике (Крицкий и др., Институт биохимии им. А. Н. Баха).

Процесс возникновения и эволюции жизни можно подразделить на три этапа (рис. 1). На первом происходит накопление разнообразных органических соединений, образующихся во многих процессах на Земле или привносимых на ее поверхность из космоса. На этом этапе еще нет эволюции. Это – доэволюционный этап, он представляет просто формирование химической среды. Начиная с опытов С. Миллера и Г. Юри в пятидесятые годы, усилия многих исследователей, обращавшихся к проблеме происхождения жизни, были сосредоточены на синтезе органических соединений, которые могли бы иметь предбиологическое значение.

Подобные эксперименты не потеряли своего значения и теперь. Они помогают конкретизировать условия и обстановки, в которых могла зародиться жизнь. Во II главе этого

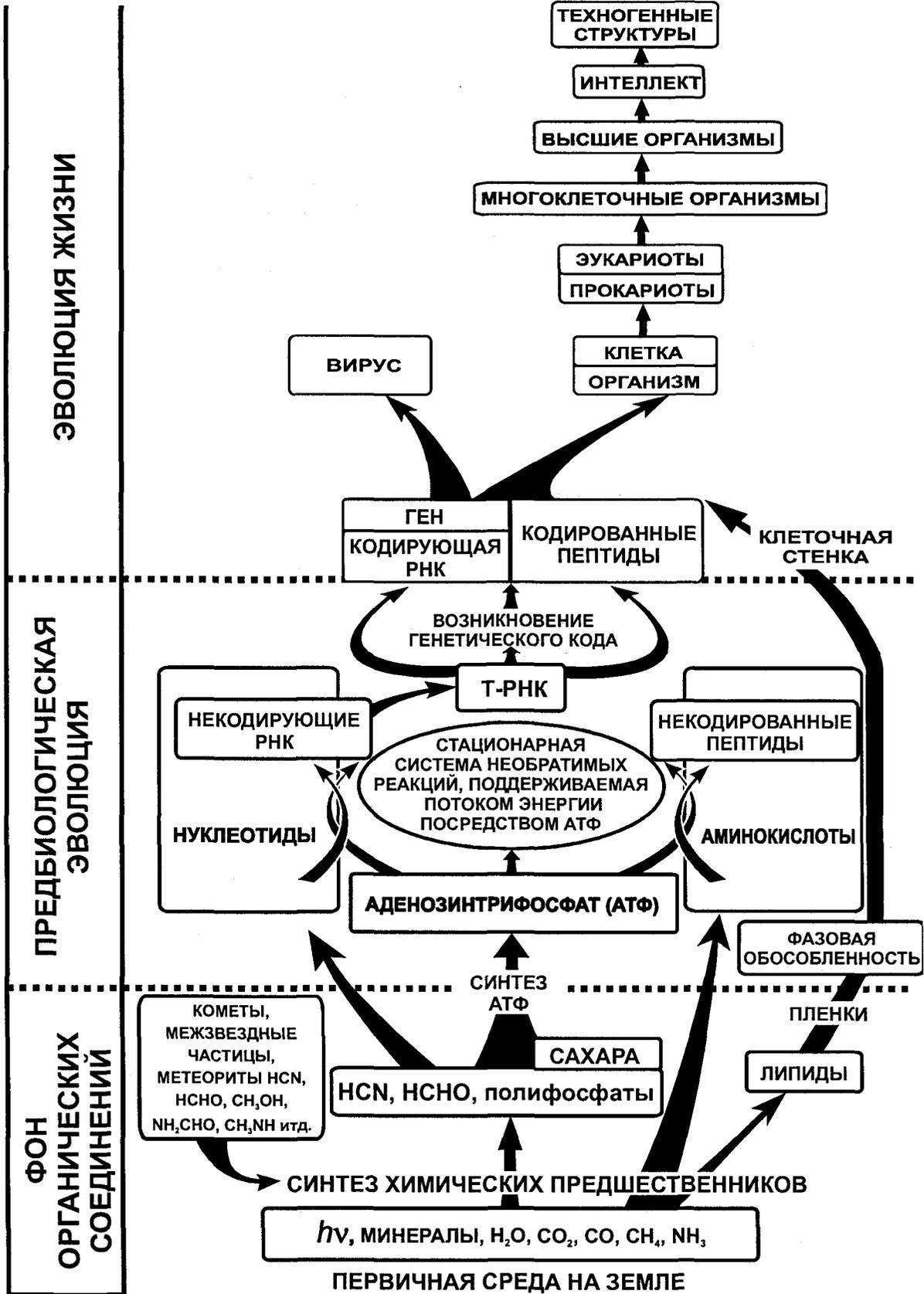


Рис. 1. Схема начальной стадии эволюции жизни

сборника помещены статьи ряда авторов, проводивших исследования в этом направлении (Е. А. Кузичева с соавторами, Институт цитологии РАН, С.-Петербург; М. В. Герасимов и Э. Н. Сафонова, Институт космических исследований РАН; И. Ю. Зецер с соавторами, Институт динамики геосфер РАН). Интересные репликативные возможности стэкинг-агрегатов нуклеатидов продемонстрированы В. Л. Рапопортом с соавторами (Институт физики им. В. А. Фока, С.-Петербург).

Сегодня хорошо известно, что органические соединения могут возникать в разных процессах и условиях: электрическом разряде, гидротермах, в вулканических газах, под действием радиоактивности и т. д. Они могли быть также доставлены на Землю в составе комет, метеоритов, межзвездных частиц, где обнаружены самые разнообразные, в том числе достаточно сложные, органические соединения.

Собственно предбиологическая эволюция начинается с упорядочения органических структур, при ключевой, как мы полагаем, роли АТФ, и включает формирование полимеров, способных к катализу и репликации, появление посредника между структурой пептидов и нуклеотидов типа *транспортной РНК* (т-РНК) и в конечном счете формирование генетического кода. С возникновением генетического кода завершается стадия предбиологической эволюции и начинается собственно эволюция жизни.

Основой жизненных процессов является *клетка*. Живой организм начинается с клетки. В понятие живого не включаются вирусы и другие организованные структуры (компоненты), если они не способны самостоятельно функционировать. Для живого организма характерны фазовая обособленность, способность к самовоспроизведению, рождение и смерть, функционирование посредством обмена веществом и энергией с окружающей средой, способность к изменчивости и адаптации, способность воспринимать информацию (сигналы) в разной форме и способность реагировать. Между клеткой и ее окружением происходит непрерывный обмен веществ (*метаболизм*), являющийся одной из важных характеристик живого организма. Созидательные процессы в клетке требуют притока энергии и вещества.

А. И. Опарин в 20-е гг. прошлого века впервые предложил научно обоснованную концепцию происхождения жизни, подчеркнув значение фазово-обособленных структур, способных к делению и размножению. Он назвал их коацерватными каплями в «первичном органическом бульоне». Молекулярные структуры и механизмы, которые могут сегодня рассматриваться как присущие этапу предбиологической эволюции, тогда не были известны и осознаны.

Простейшие одноклеточные организмы представлены *прокариотами*, *эвкариотами* и *археями*, различающимися внутриклеточной организацией. Человеческий организм содержит 10^{14} клеток. Человеческие клетки во многих основных аспектах подобны тем, что образуют другие животные и растения на Земле.

Организм представляет собой систему, находящуюся вблизи стационарного состояния. Поддержание стационарного состояния требует притока энергии. Эволюция привела к версификации источников энергии. Фотоавтотрофы и хемоавтотрофы потребляют энергию соответственно света и неорганических соединений. Возникли организмы, называемые гетеротрофами, для которых источником энергии служит окисление органических веществ (пищи), поставляемых, как правило, другими организмами. Во всех случаях, однако, утилизация энергии осуществляется посредством АТФ.

Надо полагать, что солнечный свет служил основным источником энергии в становлении как предбиологических, так и первых биологических систем. Исследованию фотоактивных систем посвящены работы Г. Г. Комисарова с сотрудниками, выполненные в Институте биохимической физики им Н. М. Эммануэля РАН (И. А. Наговицин и др.; А. В. Лобанов и др.; В. А. Илатовский и др.).

М. А. Федонкин (Институт Палеонтологии РАН и Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского) исследовал особую роль водорода в формировании энергетической основы жизни, становлении и эволюции метаболических систем.

Анализ проблемы зарождения жизни и возникновения биосферы требует в качестве обязательной предпосылки реконструирование обстановки, в которой эти процессы могли развиваться. К сожалению, мы очень мало знаем о ранней истории Земли.

Мы не знаем достоверно, каков был состав древней атмосферы, существовал ли океан, если да, то каков был его облик и солевой состав, каким образом он возник. Неизвестно, существовала ли земная кора, если да, то какими породами она была сложена. Каков был температурный режим ранней Земли? Незнание этих фундаментальных фактов геологической истории является поразительным на фоне современного понимания весьма тонких подробностей строения вещества на уровне атомов, элементарных частиц и т. п. Мне кажется поэтому, что уже в первые десятилетия этого века должны быть сделаны прорывные шаги в направлении реконструкции событий ранней истории Земли.

Может показаться неожиданным, что среди этих фундаментальных вопросов геологической истории Земли ключевое место занимает проблема происхождения Луны. Во-первых, в зависимости от того, как образовывалась Луна – совместно с Землей или в результате гигантского удара после аккреции Земли, – совершенно по-разному должна была сложиться обстановка на Земле в первые сотни миллионов лет. Во-вторых, на Земле не сохранились материальные свидетельства первых 500–600 млн лет ее истории. Они стерты последующими геологическими процессами (за исключением отдельных зерен циркона с возрастом, превышающим 4 млрд лет). А на Луне имеются породы, возраст которых (около 4,5 млрд лет) приближается ко временам возникновения Земли. Поэтому путь к реконструкции ранней истории Земли лежит через изучение Луны, в первую очередь через понимание ее происхождения.

Состояние этого вопроса я рассматриваю в отдельной статье, помещенной в этом сборнике (глава III). В настоящее время доминирующей является гипотеза мегаимпакта, согласно которой Луна образовалась в результате столкновения Земли с огромным телом, размером с планету Марс. Это предполагает катастрофическое развитие событий на ранней Земле, сопровождаемое образованием расплавленного океана магмы, испарением и, скорее всего, полной утратой первичной газовой и водной оболочки и т. п. Эта гипотеза обнаруживает, однако, ряд существенных слабостей при геохимическом рассмотрении. Ей может быть противопоставлена развиваемая нами гипотеза образования Луны в результате коллапса пылевого сгущения, одновременно и параллельно с Землей. Понятно, что это предполагает совершенно иные предпосылки для реконструкции условий зарождения биосферы.

Исследование динамики коллапса протопланетного сгущения, которое могло бы привести к формированию системы Земля–Луна, мы начали в сотрудничестве с Т. М. Энеевым и А. В. Забродиным из Института прикладной математики РАН, а затем с группой А. М. Кривцова из Института механики в Санкт-Петербурге. В дни, когда я дописывал эти строки, умер член-корреспондент РАН А. В. Забродин. В прошлом году мы потеряли док-

тора Ю. И. Сидорова, также участника нашей работы. Исследование динамики формирования системы Земля–Луна, соответствующей нашей модели, приведено в работах: *Галимов Э. М.* О происхождении вещества Луны // *Геохимия*. 2004. 691–706; *Галимов Э. М., Кривцов А. М., Забродин А. В., Легкоступов М. С., Энеев Т. М., Сидоров Ю. И.* Динамическая модель образования системы Земля–Луна // *Геохимия*. 2005. 1139–1150).

В данном сборнике публикуется также статья Ле-Захарова и А. М. Кривцова (Институт проблем машиноведения РАН, С.-Петербург), в которой рассмотрены некоторые теоретические аспекты модели.

Предложенная нами модель позволила объяснить главную особенность системы Земля–Луна: гораздо меньшее содержание железа в составе Луны по сравнению с Землей, а также относительную обедненность Луны летучими и обогащенность тугоплавкими элементами при совпадении изотопных составов Земли и Луны. В то же время модель образования Луны и Земли (точнее, их зародышей) из протопланетного сгущения требовала пересмотра принятой концепции образования планет за счет аккумуляции планетезималей. Возник вопрос, может ли первичная эволюция протопланетного облака идти не по пути (или не только по пути) роста твердых образований сначала метрового, потом километрового и стокилометрового размера, как предполагала принятая модель Шмидта–Сафронова–Каулы–Везерилла, но и по пути аккумуляции и роста крупных пылевых сгущений, возможность чего в свое время рассматривалась в моделях Гуревича–Лебединского и Энеева–Козлова. Для исследования этих задач были привлечены в программу № 18 наши крупные отечественные специалисты в этой области: М. Я. Маров, А. В. Колесниченко из Института прикладной математики РАН, группа А. В. Забродина из того же института, В. В. Адушкин, А. В. Витязев, Г. В. Печерникова из Института динамики геосфер РАН. В этом сборнике публикуются их статьи, в которых показано, что соответствующая модель эволюции протопланетного облака действительно могла иметь место. Эволюция протопланетного облака по пути формирования и коллапса крупных сгущений не исключает одновременного образования консолидированных тел разной размерности, которые могли сыграть роль в аккумуляции планет на заключительной стадии аккреции.

Несколько групп из Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского пытались осветить вопросы формирования древней доархейской коры (А. А. Арискин с соавторами, С. А. Силантьев с соавторами). Здесь пока, к сожалению, еще мало сведений для создания достоверных моделей, на которые можно было бы уверенно опереться.

Жизнь должна была возникнуть в условиях восстановленной атмосферы. Однако долгое время доминировало представление, что древняя атмосфера не могла быть восстановленной. Во-первых, считалось, что такие соединения, как CH_4 и NH_3 , легко разлагаются ультрафиолетом и не могут долгое время присутствовать в атмосфере. Во-вторых, известно, что мантия Земли относительно окислена (QFM-буфер). С такой мантией не может находиться в равновесии восстановленная атмосфера. Однако выяснилось, что присутствие CH_4 в атмосфере порождает органический аэрозоль, который поглощает свет на частоте разложения CH_4 и защищает его от дальнейшей деструкции. Это показали американские исследователи К. Саган и К. Чибя. Было показано также, что первоначально мантия не была окислена, а достигла современного окисленного состояния в процессе наращивания металлического ядра. Могу сослаться на свою статью, опубликованную в журнале *Earth Planetary Science Letters* в 2005 г. (*Galimov E. M. Redox evolution of the Earth caused by a multi-stage formation of its core EPSL. P. 263–276*). Эта тема не вошла в сборник, хотя работа была сделана в период выполнения исследований по Программе № 18. Согласно этой работе первоначально мантия могла быть восстановлена и находиться в равновесии с вос-

становленной атмосферой. Однако в первые сотни миллионов лет после завершения аккреции Земли происходило нарастание ядра в условиях интенсивной конвекции в мантии. При этом закисное железо (FeO), входящее в силикатный состав мантии, в условиях высоких давлений, господствовавших на границе ядра и мантии, разлагалось на металлическое железо (Fe) и окисное железо (Fe₂O₃). Fe присоединялся к металлическому ядру, а Fe₂O₃ выносился восходящим конвективным потоком в мантию. Так в мантию постепенно накапливался кислород. Восстановленный режим существовал относительно недолго. Уже к рубежу 4,0 млрд лет назад земная мантия приобрела уровень окисления, отвечающий современному. К этому времени предбиологическая эволюция должна была завершиться. Экспериментальные исследования, связанные с окислительно-восстановительным режимом мантии, рассматриваются в статье А. А. Кадика (Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН).

Интересно также, что, приняв предположение о восстановленном характере первичной атмосферы, удалось разрешить биогеохимический парадокс K/Na соотношения. Эта работа была выполнена совместно с Ю. В. Наточиным (Институт физиологии и биохимии им. И. М. Сеченова, С.-Петербург).

Время появления живых организмов на Земле неизвестно. Возраст Земли 4,56 млрд лет. Наиболее древние сохранившиеся породы имеют возраст 3,9–4,0 млрд лет. Идентифицируемые формы жизни в самых древних породах отсутствуют. Однако геохимические данные, в том числе исследования изотопного состава углерода, позволяют предположить, что жизнь в наиболее примитивных формах уже могла присутствовать на Земле к рубежу 4 млрд лет. Фотосинтезирующие, т. е. достаточно сложные организмы возникли по крайней мере 3,5 млрд лет назад.

Присутствие живого вещества на Земле является одним из основных геохимических факторов, формирующих лик планеты. На 99 % организмы состоят из четырех элементов: С, Н, О, N. Существенную роль играет также фосфор, дефицит которого в экосистеме скорее, чем любого другого элемента, ограничивает размеры биомассы популяции. Организмы являются концентраторами элементов. Например, морской планктон содержит Fe, Zn, V, Cu и др. в концентрации в тысячу раз, иногда в десятки тысяч раз более высокой, чем морская вода. Живые организмы повсеместны на поверхности Земли и в гидросфере. Они обитают в недрах осадочных пород до глубины более тысячи метров, в толще океана (на многокилометровой глубине) и в донных отложениях. Живые существа демонстрируют способность к выживанию иногда в экстремальных условиях. Например, водоросль *Cyanidium caldarium* может расти в концентрированном растворе серной кислоты (pH = 0). Сульфатредуцирующие бактерии растут при температуре более 100 °С.

Микроорганизмы, обитающие на поверхности Земли, в почвах и породах принимают активное участие в геохимических процессах, существенно ускоряя их. Жизнедеятельность организмов приводит к формированию соединений и минералов, которые в их отсутствие не могли бы возникнуть. Например, деятельность сульфатредуцирующих бактерий приводит к формированию сульфидных минералов, метангенерирующие бактерии производят метан путем восстановления двуокиси углерода и т. д. Кислород атмосферы образован фотосинтезирующими организмами. В отсутствие живых организмов кислород атмосферы был бы быстро исчерпан. Основная масса карбонатных и кремнистых осадков в океане сформирована за счет аккумуляции кальцит-арагонитовых и силикатных скелетов выпавших на дно отмерших организмов. Органическое вещество, накапливавшееся в осадочных отложениях в течение длительного геологического времени, стало источником органических форм углерода, добываемых в качестве полезных ископаемых: угля, нефти,

углеводородных газов. При погружении в высокотемпературные зоны земной коры органический углерод становится активным восстановителем, влияющим на окислительно-восстановительную обстановку в недрах, и приводит к процессу рудоотложения. Так образовались многие месторождения урана, золота, меди, марганца и др.

В главе V представлены работы, касающиеся некоторых факторов и событий эволюции биосферы. Проблемы, связанные с этим, обширны, и эта глава не может претендовать на сколько-нибудь систематическое рассмотрение их. Тем не менее здесь присутствует квалифицированное рассмотрение ряда важных аспектов эволюции биосферы. Я уже упоминал статью М. А. Федонкина. Весьма современные взгляды высказаны А. Л. Верещакой (Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН) при изложении его представлений о нанобиоте Мирового океана. Они хорошо корреспондируют с концепцией упорядочения, которой проникнута эта книга. Важна статья Г. Н. Батурина, да и все другие работы, представленные в этом разделе книги.

Упорядоченными могут быть не только объекты, состоящие из соединений углерода. Организмы включают минеральные структуры: раковины, зубы, скелеты и т. п. Более того, жизнь вовлекает в упорядоченное состояние материалы среды: термитники, гнезда, наконец, машины, сооружения, города. Однако все эти формы упорядочения разного состава и строения не могут быть достигнуты вне химической истории органических соединений углерода, вне предшествующей их появлению эволюции жизни.

Жизнь, представляющая собой определенную и достаточно распространенную форму эволюции материи, не может быть ограничена только Землей. Однако принципы реализации ее в разных мирах должны быть схожи. Из элементов, слагающих Вселенную, только углерод обладает свойствами, необходимыми для образования биополимеров, только водород, способный к образованию «мягких» водородных связей, обеспечивает функционирование трехмерных органических структур. Только пептиды из всего огромного разнообразия органических соединений могут сформировать универсально построенные, но при этом способные к бесконечному разнообразию формы селективного катализа. Только нуклеотиды обладают уникальной в мире органических соединений способностью к самовоспроизведению. Это значит, что где бы жизнь ни возникала в нашей Вселенной, молекулярно она должна быть построена сходным образом. Может быть, не АТФ, но близкая по свойствам молекула, может быть, несколько иной набор аминокислот, может быть, другие нуклеиновые основания. Гипотетическая жизнь, построенная на иных принципах, из других химических элементов, на основе других химических соединений, чем белково-нуклеиновая форма, не осуществима. Процесс упорядочения материи заключен в сравнительно узком диапазоне возможностей.

Жизнь требовательна к условиям своего первичного возникновения: требуется определенный фон органических соединений; восстановительная обстановка, источник энергии, мягко взаимодействующий с органическими соединениями; наличие воды; циклический характер некоторых процессов, например, чередование высушивания и увлажнения, более высокой и более низкой температуры и т. п. Однако, раз возникнув и пройдя стадию становления генетического кода, жизнь приобретает удивительную способность к адаптации и может сохраняться в условиях, в которых она не могла бы возникнуть. Поэтому, если имеются условия перенесения ее с планеты на планету в пределах Солнечной системы, то имеется вероятность обнаружения ее в условиях, существенно отличных от земных. На Земле обнаружены фрагменты пород Марса (*марсианские метеориты типа SNC*) и пород Луны (*лунные метеориты*). Поэтому обмен веществом между телами Солнечной системы возможен. Возникла концепция *литопанспермии*, которая рассматривает возможность пе-

ренесения и выживания в космосе микроорганизмов, запечатанных в обломках пород, выброшенных с поверхности планет при ударах крупных метеоритов и астероидов.

Вполне возможно, что на Марсе в ранний период его истории были условия для возникновения жизни, в том числе жидкая вода, восстановленная атмосфера и др. В последующем условия существенно изменились, но жизнь могла приспособиться к ним и в латентном виде, пусть в самой примитивной форме, сохраниться до сегодняшнего дня.

Астрономические наблюдения с помощью мощных современных телескопов позволили установить существование планетных систем у многих звезд нашей Галактики. Нельзя исключать, что на некоторых из этих планет развивается жизнь. До сих пор нигде в окрестной вселенной мы не наблюдали следов разумной жизни. Но нужно иметь в виду, что на Земле эволюция жизни, приведшая к появлению разума, длилась более 4 млрд лет, а период, когда жизнь на Земле достигла интеллектуального и технического уровней, делающих заметным присутствие земной жизни в космосе, длится лишь мгновение – менее сотни лет. Вероятно, миллиарды лет – это тот масштаб времени, который требуется в любых условиях и на любых мирах для достижения эволюцией подобного уровня организации. Трудно представить, что Земля – единственное место во Вселенной, где возникла разумная жизнь. Я уже высказывал мысль о том, что ненаблюдаемость космического разума, вероятнее всего, связана с исторической краткостью существования цивилизации. Появляясь в разных точках вселенной как результат эволюции, занимающей миллиарды лет, разумная жизнь, в своей высшей фазе, вероятно, длится недолго – может быть, лишь тысячелетия. В необъятном пространстве она вспыхивает и гаснет, подобно искрам, так что одновременное существование даже нескольких искр в обозримой вселенной маловероятно (Галимов Э. М. Феномен жизни. М.: URSS, 2001. 256 с.).

Обсуждая проблему происхождения жизни, нельзя не коснуться сакраментального вопроса о «смысле жизни» – вопроса, которым почти всегда задается осознающая себя личность. Подобно тому как человек – есть многоклеточный организм, человечество в целом – есть «много-индивидуумный организм» (структура жизни). В течение жизни человека рождаются и умирают миллиарды его клеток, исполняя свою функцию в предназначенном им месте. Скоротечная жизнь клетки, так же как и конечная жизнь индивидуума – необходимая цена непрерывного обновления и поддержания жизнеспособности (роста упорядочения) структуры жизни более высокого порядка (организма, популяции). Самосознающий индивидуум (мыслящая личность) отказывается принять это скромное предназначение, уготованное ему природой, изобретая успокоительные мифы. Но такова жизнь!

Академик Э. М. Галимов

ГЛАВА I

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМ ПРОИСХОЖДЕНИЯ ЖИЗНИ

<i>Э. М. Галимов</i>	
Концепция устойчивого упорядочения и АТФ-зависимый механизм происхождения жизни	23
<i>Л. А. Грибов, В. И. Баранов</i>	
Молекулы и жизнь	33
<i>С. Д. Варфоломеев, О. В. Демина, А. А. Ходонов, А. В. Лаптев, Е. Н. Николаев, А. С. Кононихин</i>	
Предбиологическая эволюция макромолекул. Мир пептидов	57
<i>В. А. Дементьев</i>	
Компьютерное моделирование процесса возникновения генетического кода	79

КОНЦЕПЦИЯ УСТОЙЧИВОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ И АТФ-ЗАВИСИМЫЙ МЕХАНИЗМ ПРОИСХОЖДЕНИЯ ЖИЗНИ

Э. М. Галимов

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН
galimov@geokhi.ru

Предлагается и аргументируется концепция, согласно которой жизнь есть специфичное проявление процесса устойчивого упорядочения, которое свойственно физике стационарных систем, включающих микроскопически сопряженные реакции, между которыми имеет место диспропорционирование энтропии. Стационарное состояние таких систем – есть аттрактор упорядочения. Он имеет универсальный характер, а его реализация как явления жизни обусловлена уникальными свойствами химии углерода. Аденозинтрифосфат (АТФ), гидролиз которого сопряжен с реакциями полимеризации, является наилучшим кандидатом для реализации механизма упорядочения в предбиологическом мире. Предложенная концепция позволяет сформулировать некоторые черты, которые должны быть присущи условиям возникновения и эволюции жизни.

Введение

Наиболее очевидной характеристикой жизни является исключительно *упорядоченное состояние* живого вещества и *рост упорядочения* как в течение жизни индивидуального организма, так и в течение всей истории биологической эволюции.

Разупорядочение происходит самопроизвольно, в то время как для того, чтобы добиться упорядочения, необходимо затратить усилия. Это простое наблюдение, известное каждому из личного опыта, отражает один из фундаментальных законов природы: любой спонтанно протекающий процесс сопровождается ростом энтропии. Первоначально этот принцип был сформулирован применительно к теории тепловых машин и известен как второй закон термодинамики. Энтропия служит мерой перехода организованного движения (работы) в неорганизованное движение (тепло). Закон этот имеет общий характер. Он применим не только к физическим процессам, но и к социальным, информационным и др. *Развитие материи в сторону разупорядочения является наиболее универсальным физическим принципом.*

Возможен ли обратный процесс? Возможен, но он не может быть самопроизвольным. Каждый акт в обратном направлении, т. е. в направлении упорядочения, требует вмешательства извне.

Жизнь является ярким примером устойчивого развития в сторону упорядочения. Согласуется ли это явление со вторым законом термодинамики? В принципе, да. Во-первых, ясно, что это должна быть открытая система, способная воспринимать энергию, вещество и управление извне. Во-вторых, должен присутствовать управляющий фактор. Нужно под-

черкнуть, что наличие открытой системы само по себе ничего не объясняет. Это лишь первое и необходимое условие. Решающим является второе условие. Какой закон направляет и поддерживает в течение миллиардов лет превращение части материи (живой) во все более организованные формы, начиная от примитивных молекулярных скоплений вплоть до мыслящих существ? Что это за феномен? В обществе существует представление, что направляющим фактором жизни является божественное начало. После выхода своей книги (Галимов, 2001) я убедился в том, что это представление распространено гораздо шире, чем можно было бы подумать, в том числе в научной среде. Оно известно как креационизм. Ему противопоставляется дарвиновский естественный отбор. Я уже отметил во введении, что дарвинизм действительно предлагает механизм, при помощи которого *случайно* возникающие изменения, в каждом случае закрепляемые естественным отбором, выстраиваются в эволюционную линию. Однако дарвинизм обнаруживает слабости при объяснении многих фактов молекулярной биологии. Критическая литература на эту тему обширна. Как я отмечал, трудности дарвинизма проистекают из того факта, что дарвинизм не является теорией упорядочения, а естественный отбор не является фактором упорядочения. Это отчетливо проявляется при обращении к проблеме происхождения жизни. На уровне простых молекул, взаимодействующих в примитивных добиологических системах, селективное преимущество имеют химически более устойчивые в данных условиях соединения. Достижение конечной устойчивости – есть равновесие. Следовательно, «естественный отбор» просто ведет к равновесию. При опреде-

ленных условиях в равновесном состоянии могут присутствовать и достаточно сложные соединения. Но это определено не путем эволюции. Поэтому ряд ученых, находящихся на позициях дарвинизма, предлагали принять маловероятное, как выразился Р. Доукинс (*Dawkins*, 1986), предположение, что жизнь возникает и до определенного уровня развивается случайно и лишь затем наступает черед естественного отбора. В том же духе Г. Аррениус (*Arrhenius*, 2002) пишет, что «жизнь начинается со случайного взаимодействия и роста макромолекул. Когда они достигают большого размера, который позволяет биофункционационирование, тогда система переходит из хаоса в дарвиновский селекционный режим, управляемый законами, отличными от случая» (р. 204). Известны разные механизмы «самоорганизации», т. е. возникновения более сложных образований из более простых. Примером являются диссипативные структуры Пригожина (*Prigogine*, 1980), гиперциклы Эйгена (*Eigen*, 1971) и др. Однако они не содержат общего принципа, из которого следует устойчивое развитие самоорганизации. В упомянутых и всех других случаях в качестве такового всегда имеется в виду механизм естественного отбора. Но, повторю еще раз, естественный отбор не является фактором упорядочения. Естественный отбор не создает ничего нового. Он сохраняет «лучшее» из того, что уже возникло. Но для этого должно существовать нечто, что заставляет это «лучшее» возникать. Ответ сводился к альтернативе: Бог или Случай.

Я предложил принцип, названный принципом устойчивого упорядочения, в соответствии с которым, как я полагаю, возникает и развивается явление жизни (*Галимов*, 2001). В этом сборнике я излагаю вкратце его суть.

Концепция упорядочения

Прежде всего, что такое упорядочение? Упорядочение не обязательно означает возникновение сложных структур. Сложные структуры могут присутствовать и в равновесных системах. Иногда это является источником ошибочных суждений. Упорядочение – это ограничение свободы, свободы перемещений, свободы взаимодействий, свободы принимать разные формы и состояния. Акт упорядочения характеризуется уменьшением энтропии.

В соответствии с интерпретацией энтропии в статистической механике энтропия S пропорциональна логарифму числа состояний W , в которых система может пребывать. В термодинамической энтропии коэффициент пропорциональности представлен константой Больцмана k :

$$S = k \ln W .$$

Энтропия имеет размерность кал/градус. Как уже отмечалось, понятие энтропии выходит за пределы

собственно термодинамики. Если разные состояния имеют неодинаковую вероятность p_i , то выражение для энтропии может быть обобщено следующим образом:

$$S = - \sum p_i \ln p_i .$$

В таком виде энтропия применяется в теории информации и носит название энтропии Гиббса–Шеннона (*Haken*, 1983). Константа Больцмана в этом случае опускается. Энтропия представляется безразмерной величиной.

При любой интерпретации упорядочение сводится к ограничению неопределенности, к уменьшению степеней свободы.

Энтропия – экстенсивный параметр, т. е. изменение энтропии системы в целом равно сумме изменений энтропии ее частей:

$$\Delta S = \sum \Delta S_i .$$

Иногда отсюда делают ошибочный вывод, что уменьшение энтропии в одном процессе может быть компенсировано ее увеличением в другом, так что суммарное изменение энтропии системы остается положительным, как того требует второе начало термодинамики. На самом деле любой неравновесный процесс в любой части системы протекает с увеличением энтропии, так что все слагаемые положительны.

Уменьшение энтропии, т. е. появление отрицательного слагаемого, возможно лишь при дополнительном весьма жестком условии, а именно микроскопической *сопряженности* процессов. Микроскопическое сопряжение характеризует совместно локализованные процессы, практически части одного и того же процесса. Только в этом случае уменьшение энтропии в одной части системы может быть компенсировано увеличением энтропии в сопряженной с ним части, т. е. возможно явление *диспропорционирования энтропии*. Оно широко распространено в природе, в том числе и в неорганическом мире. Можно привести множество примеров, когда наряду с простыми веществами в одном и том же процессе образуются сложные вещества. Но это еще далеко от того устойчиво развивающегося упорядочения, которое демонстрирует жизнь.

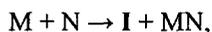
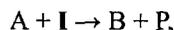
Любое устойчивое развитие требует существования аттрактора. Наличие аттрактора проявляется в том, что система, выведенная из некоторого состояния, самопроизвольно возвращается к нему. Универсальность второго закона термодинамики определяется наличием аттрактора в виде равновесного состояния. Все процессы направлены в сторону уменьшения свободной энергии и увеличения энтропии. Соответствующие минимум и максимум достигаются в состоянии равновесия. В этом состоянии система устойчива. Если она выводится из него, она стремится вернуться к нему. Равновесие есть аттрактор процесса разупорядочения.

Существует ли аттрактор процесса упорядочения?

Я утверждаю, что таким аттрактором является *стационарное состояние сопряженных процессов, в которых имеет место диспропорционирование энтропии и которые протекают в области линейных взаимодействий*.

Ниже я попытаюсь разъяснить это определение.

В химии сопряжение имеет место, когда реагент одной реакции является продуктом в другой реакции:



где I является сопрягающим компонентом.

Стационарное состояние имеет некоторые свойства равновесного состояния, но фундаментально отличается от него. В стационарном состоянии концентрации реагентов и продуктов не изменяются – так же как в равновесии, но по другой причине: в стационарном состоянии реагенты непрерывно поступают в систему, а продукты с такой же скоростью выводятся из нее. В результате концентрации компонентов остаются неизменными.

Поскольку концентрации не изменяются, энтропия системы, находящейся в стационарном состоянии, остается неизменной:

$$\Delta S = 0.$$

В равновесном состоянии энтропия также остается неизменной. Она достигает максимального значения, возможного для этой системы, и в этом значении остается неизменной, пока сохраняется равновесие. Производство энтропии в равновесии равно нулю:

$$\partial S / \partial t = 0.$$

В стационарном состоянии неизменность энтропии поддерживается по-другому. Стационарное состояние является неравновесным. Поэтому, как в любой неравновесной системе, производство энтропии в стационарном состоянии положительно:

$$\partial S_i / \partial t > 0.$$

Для того чтобы удовлетворить условию $\Delta S = 0$, положительная продукция энтропии должна быть сбалансирована притоком отрицательной энтропии из окружающей среды:

$$\partial S_i / \partial t = \partial S_e / \partial t.$$

Следовательно, в стационарную систему *всегда* поступает отрицательная энтропия из внешней среды. Поддержание стационарного состояния требует также непрерывного притока энергии. Если система представлена при этом сопряженными процессами, между которыми имеет место диспропорционирование энтропии, в такой стационарной системе возникают предпосылки к производству упорядочения.

Существенным свойством стационарной системы является тот факт, что производство энтропии в этом состоянии минимально. В отличие от равновесного состояния, в котором энтропия, достигнув максимума, не изменяется, в стационарной системе, в которой осуществляется неравновесный процесс, энтропия, как и положено, растет, но скорость этого изменения минимальна (*Nicolis, Prigogine, 1977*).

Следовательно,

$$(\partial S_i / \partial t)_{\min} = \partial S_e / \partial t.$$

Более того, в неравновесной термодинамике доказана теорема устойчивости состояния с минимумом продукции энтропии. Если стационарную систему вывести из этого состояния, она стремится вернуться к нему. Иными словами, это состояние является *аттрактором*. Путем несложных выкладок можно показать, что возвращение к стационарному состоянию в такой системе связано с производством упорядочения (*Galimov, 2004*). *Существование аттрактора делает упорядочение в стационарной системе сопряженных реакций таким же устойчивым процессом, каким является разупорядочение в изолированной системе, предписываемое вторым законом термодинамики*. Система может выходить из стационарного состояния по разным причинам: из-за изменения температуры, состава среды, поступления новых компонентов и пр. Релаксация к стационарному состоянию сопровождается производством упорядочения. Чередующиеся акты выведения системы из стационарного состояния и возвращения к нему делают цикличность характерным свойством процесса упорядочения.

Нужно подчеркнуть еще одну особенность рассматриваемого механизма. Теорема о минимуме производства энтропии справедлива лишь в области линейных взаимодействий. Это подобно пружине. Она растягивается линейно до известного предела. Если этот предел превзойти, то пружина деформируется или порвется. Стационарная система также не должна удаляться слишком далеко от этого состояния, чтобы избежать нелинейного ответа.

Легко видеть, что живые организмы обнаруживают свойства подобных систем. Они существуют вблизи от стационарного состояния, нуждаются в непрерывном притоке энергии и обмене веществ и гибнут, будучи слишком далеко удалены от стационарного состояния.

Таким образом, *существует природный механизм устойчивого упорядочения, лежащий, на наш взгляд, в основе происхождения и эволюции жизни*. Он вписывается во второй закон термодинамики, но существует самостоятельно, поскольку имеет собственный аттрактор.

Термодинамика объясняет, *почему* процесс происходит и в каком направлении он должен идти. Но термодинамика ничего не говорит о том, *как*, каким

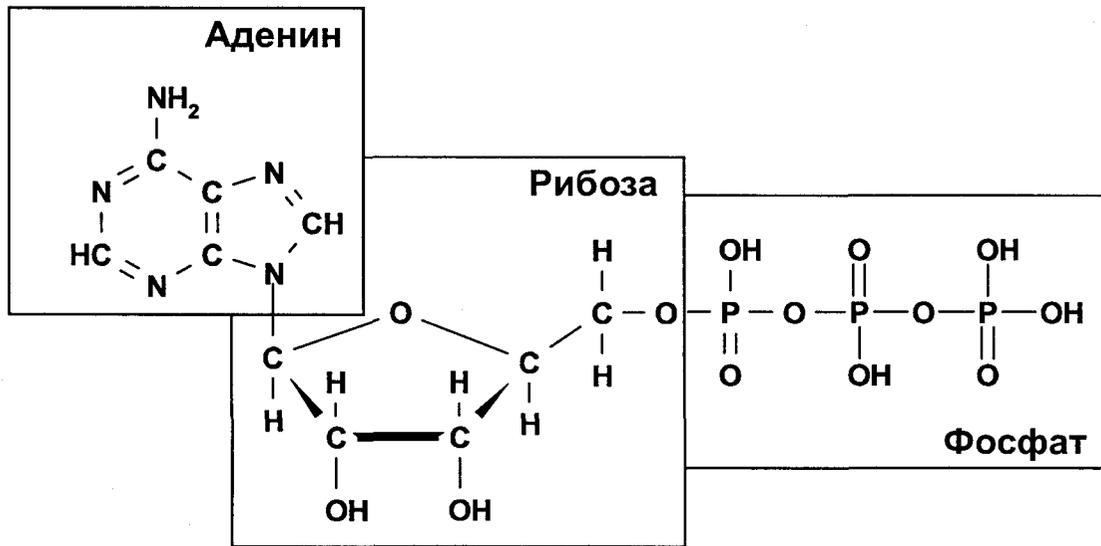


Рис. 1. Молекула аденозинтрифосфата (АТФ)

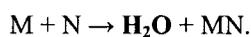
путем и с какой скоростью он должен происходить. Концепция устойчивого упорядочения утверждает, что есть *физический принцип*, в соответствии с которым развивается жизнь, но из нее не следуют конкретные механизмы реализации процесса упорядочения. Тем не менее некоторые характерные черты могут быть указаны.

Значение АТФ

Аденозинтрифосфат (АТФ) является достаточно сложным соединением (рис. 1), состоящим из нуклеинового основания – аденина, сахара – рибозы и фосфатной группы. Аденозинтрифосфат имеет также ди-форму, содержащую два фосфатных остатка (АДФ) и моно-форму (АМФ). Гидролиз АТФ (переход АТФ в АДФ) сопровождается значительным выделением энергии: $\Delta G = -31$ кДж/моль. Поэтому многие авторы указывали на возможную роль АТФ в качестве источника энергии в предбиологическом синтезе.

Я обратился к АТФ не только по этой причине, а прежде всего потому, что это соединение удивительно точно отвечает требованиям описанного выше механизма упорядочения (Галимов, 2001).

Реакция гидролиза АТФ универсально сопряжена с реакциями синтеза биологически значимых полимеров:



Гидролиз АТФ сопровождается поглощением молекулы воды, в то время как большинство реакций синтеза протекает с выделением молекулы воды. Например, формирование пептидной связи, объединяющей аминокислоты в пептидную цепь, происходит с выделением воды (рис. 2). Формирование

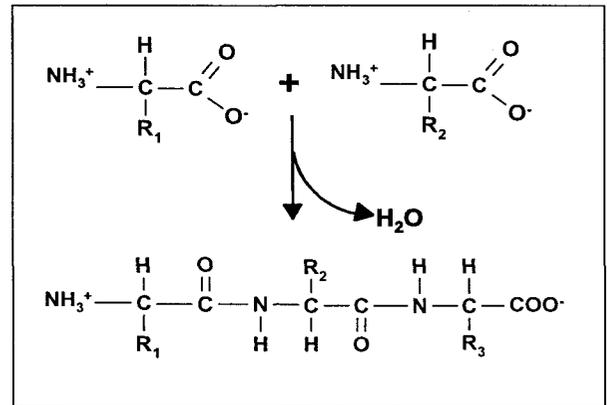


Рис. 2. Выделение воды при синтезе пептидной связи

связи между нуклеотидами при образовании полимерных нуклеиновых кислот типа РНК происходит с выделением воды (рис. 3). То же самое касается синтеза полимерных структур сахаров, липидов и т. п. Молекула воды во всех этих случаях является сопрягающим компонентом.

Поскольку гидролиз АТФ связан со значительным энерговыделением, его сопряженное участие в реакциях обеспечивает осуществление таких реакций, которые не могли бы протекать спонтанно.

В современных организмах АТФ участвует во всех биохимических процессах, связанных с потреблением энергии. Он аккумулирует разные типы внешней энергии в процессе фосфорилирования и трансформирует их в химическую энергию в ходе гидролиза (рис. 4). АТФ играет эту роль как в примитивных, так и в высших организмах. Это предполагает, что механизм, связанный с участием АТФ, появился на очень ранней стадии эволюции.

Чрезвычайно интересно, что АТФ (в монофосфатной форме) является одним из структурных бло-

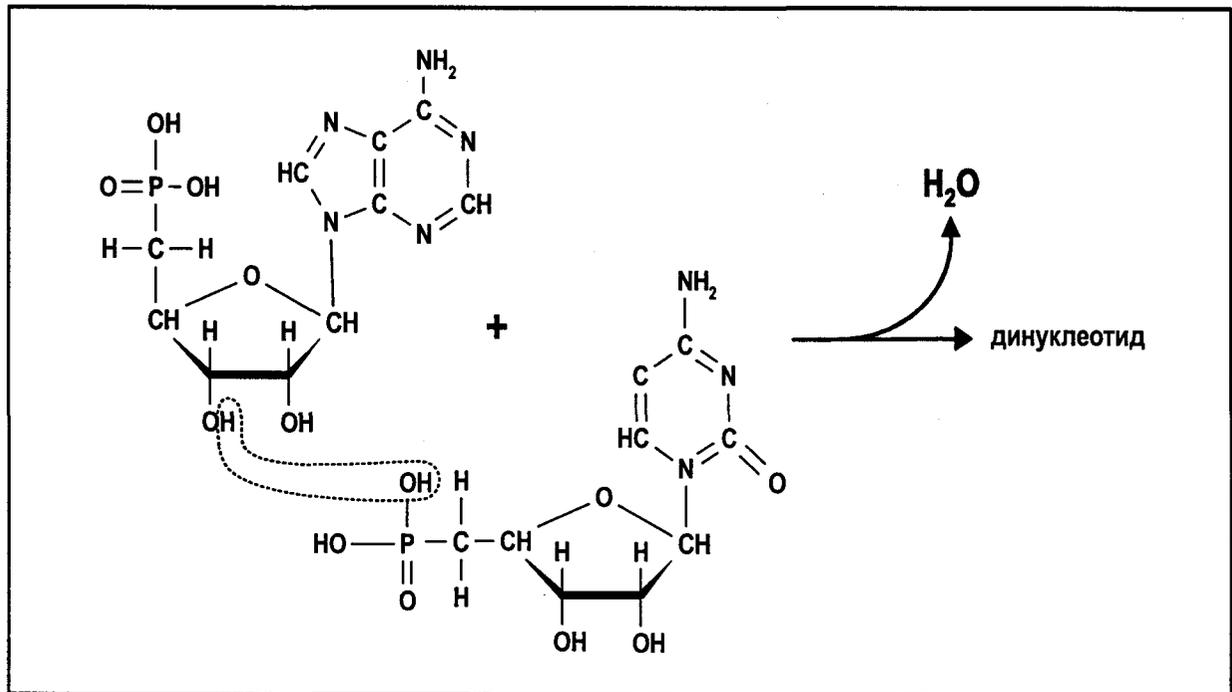


Рис. 3. Выделение воды при синтезе полимера нуклеотидов

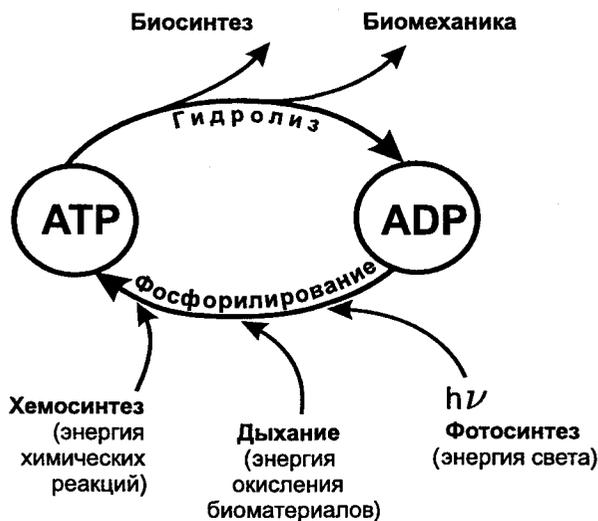


Рис. 4. АТФ аккумулирует разные типы внешней энергии в процессе фосфорилирования и трансформирует их в химическую энергию в ходе гидролиза

ков РНК (рис. 5). Более того, структура АТФ включена в структуру многих важнейших биохимических компонентов, например ДНК (в дезокси форме), НАДФ, ФАД, коэнзима А и др. Это свидетельствует о том, что АТФ появился раньше нуклеиновых кислот и раньше генетического кода, т. е. АТФ является субстанцией, возникшей на предбиологической стадии эволюции.

Поэтому я полагаю, что не «мир РНК», как утверждает существующая парадигма, а появление АТФ является началом отсчета в процессе зарождения и эволюции жизни.

Синтез АТФ

Несмотря на то что АТФ является сложным соединением, он относительно легко может быть синтезирован абиогенно. Обе его органические составляющие, аденин и рибоза, имеют простых предшественников – цианистый водород (HCN) и формальдегид (НСНО) соответственно. Последние широко распространены в космосе, зарегистрированы в веществе комет и межзвездной пыли, легко синтезируются в восстановительной обстановке.

Аденин был впервые синтезирован Дж. Оро (Oro, 1961) в электрическом разряде из смеси метана и аммиака. Рибоза, как и другие сахара, может быть синтезирована из формальдегида (реакция Бутлерова). АТФ был синтезирован С. Поннамперумой с соавторами (Ponnamperuma et al., 1963) из смеси аденина, рибозы и фосфата.

Привлекательная простота синтеза АТФ, однако, не так просто реализуется в естественных условиях. Р. Шапиро (Shapiro, 1984) указал, например, на то, что сосуществующие HCN и HCHO могут взаимодействовать по реакции Стрекера. При этом образуются важные органические соединения: аминокислоты и оксикислоты, но блокируются пути синтеза аденина и рибозы. Эту трудность можно обойти, приняв, что аденин и рибоза в естественных условиях формируются раздельно: аденин – в восстановленной атмосфере, а рибоза в водной среде (Галимов, 2005). Было показано, что некоторые минералы селективно стабилизируют рибозу (Ricardo et al., 2004; Holm et al., 2006). Выход рибозы существенно возрастает, если синтез начинается с гликоальдегидфосфата (Krishnamurthy et al., 1999). Это предпо-

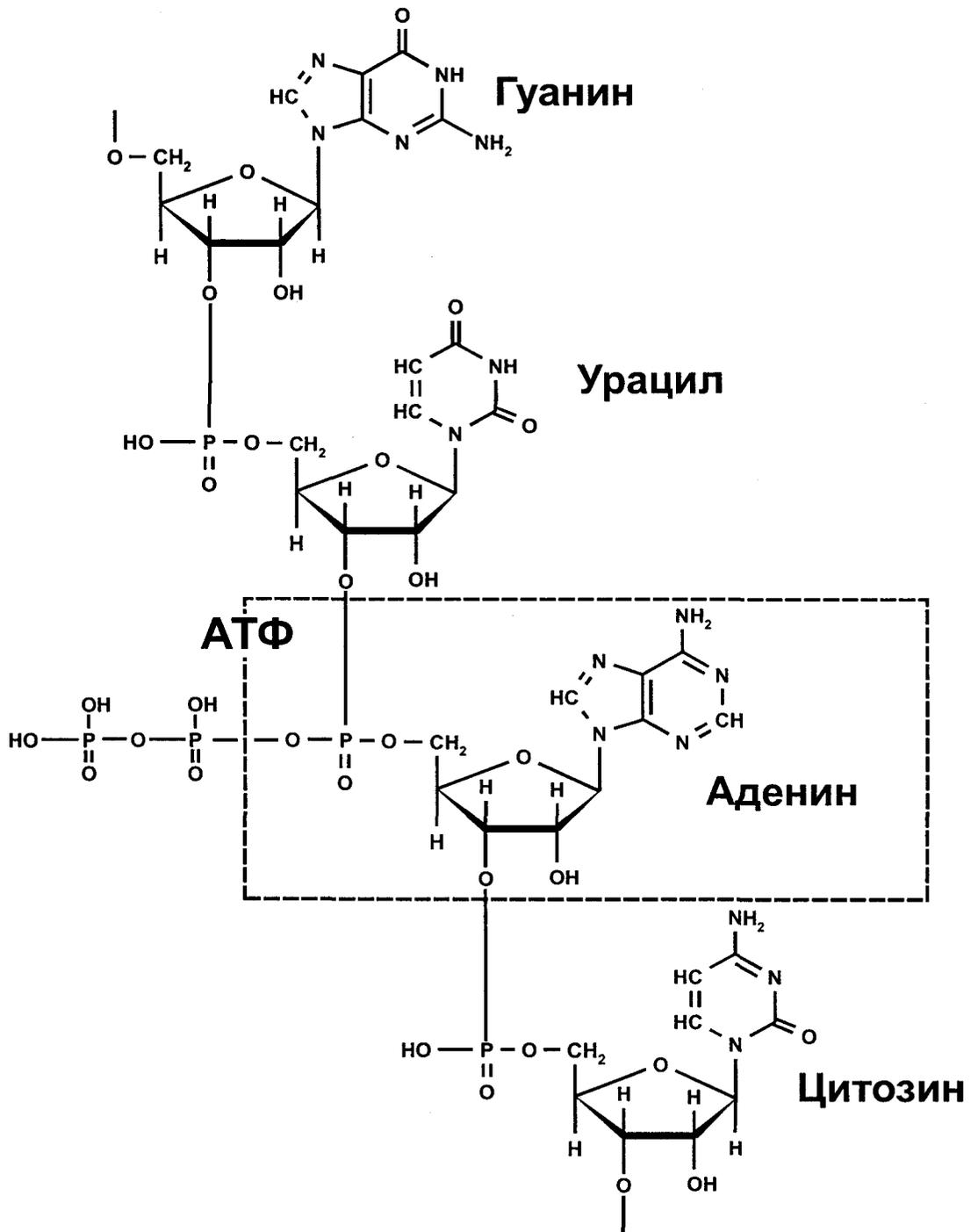


Рис. 5. Аденозин как структурная единица РНК

лагает раннее фосфорилирование гликоальдегида. Строго восстановительные условия способствуют формированию АТФ.

Следует отметить, что в водной среде способность АТФ к сопряжению через молекулу воды теряет свое значение. Поэтому неводная среда благоприятна для гидролиза АТФ, сопряженного с синтезом полимеров. Присутствие воды, однако, важно в других отношениях, в частности для обеспечения подвижности реагентов. Поэтому чередование сухой и влажной обстановки, например на периодически

заливаемом берегу, так же как температурный цикл, являются наиболее подходящими условиями для реализации АТФ-зависимого упорядочения.

АТФ-зависимое упорядочение

Упорядочение означает ограничение как свободы перемещения, так и свободы взаимодействия. Ограничение свободы взаимодействий является главным свойством катализаторов: только молекулы опре-

деленного химического состава, строения и хиральности могут взаимодействовать. Пептиды являются эффективными катализаторами. В современных формах жизни пептиды образуют белковые ферменты, которые управляют почти всеми биохимическими процессами в живых организмах. Но даже короткие цепочки аминокислот проявляют заметную каталитическую активность. В природе нет вещества, способного производить упорядочение более эффективно, чем пептиды.

Однако аминокислотные последовательности не способны к саморепликации. Поэтому процесс упорядочения, основанный только на синтезе пептидов, не имел бы далекой эволюционной перспективы. Для того чтобы упорядочение могло развиваться, найденные структуры должны сохраняться и воспроизводиться.

В отличие от пептидов нуклеотидные цепи способны к репликации, благодаря комплементарной структуре пуринов и пиримидинов. Таким образом, *два важнейших свойства, необходимых для эволюции, оказались в химии углерода разделены между двумя разными классами соединений.*

Очевидный путь к дальнейшему упорядочению лежит через сочетание этих свойств. Природа нашла путь косвенной репродукции пептидов через посредство нуклеотидов. Это требовало перевода аминокислотной последовательности на «язык» нуклеотидной последовательности. Каждая аминокислота должна была найти свое отражение в виде комбинации нуклеотидов. Это соответствие, найденное в ходе упорядочения, известно как *генетический код*.

Таким образом, как показано на рис. 6, пептиды способствуют формированию РНК-подобных полимеров, а те, в свою очередь, создают предпосылки для формирования механизма репродукции пептидов.

Нуклеотидные последовательности также обладают некоторой каталитической активностью. Открытие каталитических свойств РНК (Cech, 1986), отмеченное нобелевской премией, способствовало популяризации гипотезы «Мир РНК», которая постулировала первичную роль РНК в предбиологиче-

ском мире (Gilbert, 1986; Joyce, 1989). Однако каталитическая активность РНК не идет ни в какое сравнение с каталитическими свойствами пептидов. Гипотеза РНК не предлагает логической основы возникновения генетического кода.

Некоторые следствия и предсказания, вытекающие из концепции упорядочения

1. Из сказанного выше вытекают требования к геологической среде, в которой могла зародиться жизнь. Это – *высоко восстановительная обстановка*; раздельное существование атмосферы и гидросферы; цикличность во внешней среде, например чередование обстановок сухости и влажности, повышенной и пониженной температуры. Эти требования могут быть реализованы на дифференцированных телах планетарного размера, но не на метеоритах и небольших астероидах.
2. Упорядочение и дарвиновская эволюция предполагают разный стиль развития. Дарвинизм предполагает развитие путем небольших изменений (мутаций), которые каждый раз испытываются и закрепляются естественным отбором. В отличие от этого наиболее эффективный путь упорядочения – это комбинация уже достигнутых форм упорядочения. Новые сочетания формируются из того, что уже имеется. Отсюда ряд особенностей:
 - Развитие может осуществляться не только небольшими шажками, но и в результате внезапных радикальных изменений.
 - Некоторые интересные варианты упорядочения, в принципе возможные, могут быть не осуществлены.
 - Некоторые структуры могут иметь избыточную сложность, не являющуюся необходимой для данной функции, а биологические механизмы не оптимальны.
3. Возможность эволюции скачками предполагает новые сочетания старых структур. Это относится и к генам. Геномы организмов могут черпать генетический материал из общего генного пула биосферы. Это согласуется с нарастающим в последнее время числом наблюдений (по мере расшифровки новых геномов), свидетельствующих о так называемом *горизонтальном переносе* генов. Возможность комбинаторной эволюции дает новый угол зрения проблеме видообразования. В частности, возникает вопрос о возможной роли в видообразовании рассеянного генетического материала, находящегося в форме вирусов, плазмид, интронов.

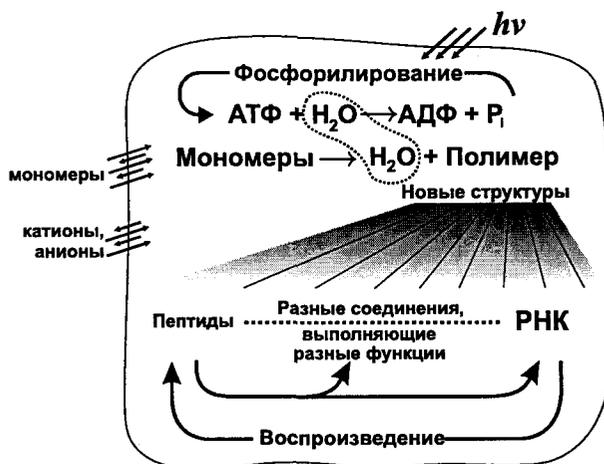


Рис. 6. Модель АТФ-зависимого упорядочения

4. Упорядочение в изложенном здесь понимании напрямую не связано с естественным отбором. Поэтому в геноме может накапливаться запись о структурах, не имеющих немедленного функционального воплощения.

В структуре ДНК помимо участков, кодирующих определенные белки (экзонов), присутствуют участки (интроны), не используемые при копировании *матричной РНК* (м-РНК). Количество интронов увеличивается у высших организмов. Например, у человека считываемая информация содержится в 1–3 % кодирующего пространства. Остальные 97–99 % не участвуют в синтезе белков. Избыточную ДНК рассматривали как «генетический мусор», поскольку эти структуры не могли появиться в результате естественного отбора. В этой связи высказывалась идея естественного отбора на генном уровне, т. е. молекулярной борьбы за существование внутри хромосомы – представление об «эгоистическом гене» (Р. Доукенс). При этом генам приходится приписывать свойства, например желание как можно чаще воспроизводиться, выходящие за разряд физико-химических свойств органических молекул. Это одухотворение молекул не слишком отличается от креационизма. Концепция эволюционного упорядочения согласуется с экзон-интронной структурой генома. Создание низкоэнтропийного продукта и его эво-

люционное сохранение не нуждаются в верификации естественным отбором. Поэтому новый шаг в упорядочении может быть фенотипически не выражен. Латентное накопление функциональных соответствий может со временем воплотиться в существенно новое, фенотипически выраженное свойство.

5. Устойчивое упорядочение стремится сохранить достигнутые формы упорядочения в последующих поколениях. Отсюда следует *эволюционный консерватизм*. Например, функция АТФ, несмотря на значительную трансформацию ее биохимического воплощения, сохранилась с начала эволюции до современных организмов. И, наоборот, маловероятно, чтобы формы упорядочения, которые были эффективны на ранних стадиях, не имели бы никакого отзвука в современных биологических системах.
6. Как известно, биологические соединения дисимметричны. Белки образованы только левовращающими аминокислотами. Хиральность биологических соединений – естественное следствие процесса упорядочения. Пептидная цепь, построенная из произвольных энантиомеров (зеркальных изомеров), не могла бы воспроизводимо сворачиваться в трехмерную структуру белков: не сходились бы по-разному повернутые структурные группы. Поэтому эволюция упорядочения неизбежно вела к отбору однотипных

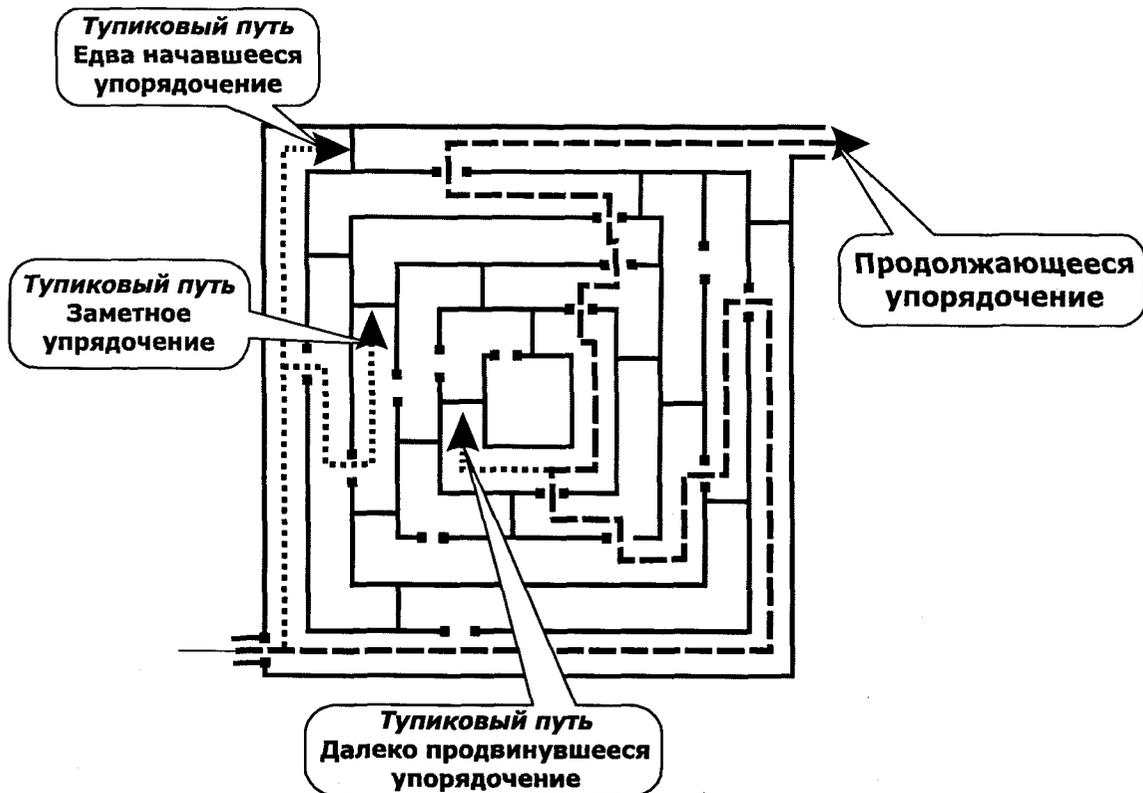


Рис. 7. Блуждание в лабиринте как иллюстрация эволюционирующего упорядочения

энантиомеров. Нет нужды искать причины диссимметрии живого вещества во внешней среде. Хиральность является таким же свойством эволюции упорядочения, как копирование пептидов посредством нуклеотидов.

7. Концепция устойчивого упорядочения и дарвинизм дают принципиально разный ответ на вопрос, возможна ли эволюция в условиях неограниченных ресурсов. Развитие упорядочения в отличие от принципа конкурентной борьбы не требует уничтожения или вытеснения предшественника. Математическое моделирование естественного отбора всегда включает условие ограниченности ресурсов. Математическое моделирование упорядочения не нуждается в этом условии.
8. В соответствии с концепцией упорядочения не тот продукт (химическая структура или организм) имеет эволюционное преимущество, который более устойчив или производится в большем количестве, а тот, который обеспечивает возможность дальнейшего упорядочения. Это подобно поиску пути в лабиринте (рис. 7). Правильным является не тот шаг, который позволяет комфортно разместившись, остаться на месте, а тот, который открывает путь дальше.
9. Сравнение с лабиринтом имеет еще одно значение. Концепция упорядочения имеет общий характер. Она относится не только к жизни, но и к неорганическому миру. Но в неорганическом мире упорядочение не может продвинуться слишком далеко. После нескольких шагов оно упирается в тупик, в то время как жизнь находит путь развития в течение миллиардов лет до структур невообразимой сложности. Причина этого в уникальных свойствах химии углерода.
10. Наконец, нужно отметить роль естественного отбора. Одновременно с упорядочением действует тенденция к разупорядочению, деградации (в которой более устойчивые компоненты обнаруживают селективное преимущество). Именно на этом пути проявляется роль естественного отбора. Жизнь, подобно выюну, взбирается вверх по вертикальной стене, цепляясь за бугорки, предоставляемые ей механизмом упорядочения, но только самые жизнеспособные побеги или те, которым повезло, выживают в разрушительном мире, управляемом вторым законом термодинамики.

Литература

- Галимов Э. М. (2001) Феномен жизни: между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М.: URSS, 256 с.
- Галимов Э. М. (2005) Предпосылки и условия возникновения жизни. Задачи и исследования // *Геохимия*. № 5. С. 467–484.
- Arrhenius G. (2002) Life out of chaos // *Fundamentals of Life / G. Palyi, C. Zucchi, L. Caglioti, Eds. Editions scientifiques et medicales Elsevier SAS, Paris. Ch. 2. P. 203–210.*
- Cech T. R. (1986) A Model for the RNA-Catalyzed Replication of RNA // *Proc. Nat. Acad. Science USA* 83. 4360–4363.
- Dawkins R. (1986). *The Blind Watchmaker*. Norton, New-York.
- Eigen M. (1971) Self-Organization of Matter and the Evolution of Biological Macromolecules // *Naturwissenschaften*. 58. 465–523.
- Galimov E. M. (2004) Phenomenon of Life: Between Equilibrium and Non-Linearity // *Origin Life Evol. Biosph.* 6. 599–613.
- Gilbert W. (1986) Origin of life – the RNA world // *Nature*. 319. 618.
- Haken H. (1983) *Advanced Synergetics*. Springer, Berlin.
- Holm N. G., Dumont M., Ivarsson M., Konn C. (2006). Alkaline fluid circulation in ultramafic rocks and formation of nucleotide constituents: a hypothesis // *Geochemical transactions*. 7. 7.
- Joyce G. F. (1989) RNA evolution and the origins of life // *Nature*. 338. 217–224.
- Krishnamurthy R., Arrhenius G., and Eschenmoser A. (1999) Formation of Glycolaldehyde Phosphate from Glycolaldehyde in Aqueous Solution // *Orig. Life Evol. Biosph.* 29. 333–354.
- Nicolis G., Prigogine I. (1977) *Self-Organization in Non-equilibrium Systems*. Wiley-Interscience, New York.
- Oro J. (1961) Mechanism of synthesis of adenine from hydrogen cyanide under possible primitive Earth conditions // *Nature*. 191. 1193–1194.
- Ponnamperuma C., Sagan C., and Mariner R. (1963) Synthesis of Adenosine Triphosphate Under Possible Primitive Earth Conditions // *Nature*. 199. 222–226.
- Prigogine I. (1980) *From Being to Becoming: Time and Complexity in the Physical Science*. Freeman, San Francisco.
- Ricardo A., Carrigan M. A., Olcott A. N., Benner S. A. (2004) Borate minerals stabilize ribose // *Science*. 303. 196.
- Shapiro R. (1984) The improbability of prebiotic nucleic acid synthesis // *Orig. Life Evol. Biosph.* 14. 565–570.

Л. А. Грибов, В. И. Баранов

*Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН
gribov@geokhi.ru*

Рассмотрен целый ряд проблем, связанных с закономерностями, проявляющимися при анализе процессов, определяющих как явление жизни, так и саму возможность возникновения этого феномена. На базе первых принципов с позиций теории молекулярных превращений проанализирован большой спектр специфических свойств молекулярных объектов и найдены аналогии в поведении молекул и объектов на более высоких стадиях организации материи вплоть до биосферы. Молекулы (в отличие от, например, кристаллов) обладают способностью воспринимать и единственным образом перерабатывать заданную в нечетком виде входную информацию, а затем направленно передавать ее во внутримолекулярном пространстве на большие расстояния. Показано, как эти действия могут реализовываться в молекулах и на каких основах могут быть построены молекулярные логические элементы и приемно-преобразующие устройства; рассмотрена проблема комплементарности, обучения и сравнения образов в молекулярном мире. Исследованы экспериментально наблюдаемые (в спектроскопии и химических превращениях) низкочастотные периодические процессы в молекулах, развита теория таких процессов. На этой основе предложена простая модель эффекта редупликации, как следствие первых принципов, объяснено появление биологического ритма. Показано, что периодические изменения характеристик внешних воздействий приводят к возникновению общего для всего молекулярного ансамбля ритма (биоритма) и могут выступать как факторы, стимулирующие биохимические процессы и, более того, способные влиять на «направление эволюции» биомолекулярной системы.

1. Введение

Проблема возникновения на Земле сложного органического мира, вплоть до появления тех процессов, которые определяют саму возможность феномена жизни, – одна из интереснейших в общем направлении познания окружающего мира.

Феномен жизни давно привлекал внимание ученых разных направлений. Достаточно сослаться на классическую работу Э. Шредингера (*Schrödinger*, 1944). Конечно, отправляясь только от фундаментальных положений физики, нельзя объяснить всю сложность того, что обычно связывается с понятием «жизнь» (особенно ее высших форм). Однако этапы эволюции, в конечном счете и приведшие к возникновению жизни, явно шли от простого к сложному и с неизбежностью включали этап появления принципиально необходимых для жизни свойств уже на уровне микромира. Именно поэтому мир молекул, промежуточный в том смысле, что он находится между миром элементарных частиц и атомов и миром вирусов и клеток, представляет особый интерес. В качестве примера современных монографий укажем на

работу (*Галимов*, 2001), в значительной своей части опирающуюся на процессы, совершающиеся в молекулярном мире.

Вполне можно предположить, что именно молекулярные структуры, постепенно усложняясь, подготовили появление качественно нового мира – мира живых существ. Принципиально важно поэтому попытаться выяснить, содержат ли уже сравнительно простые молекулы свойства, сходные с теми, которые при дальнейшем усложнении структур могли привести к появлению первых признаков жизненных процессов. Этому и посвящена настоящая статья.

Все последующие выводы основаны на развиваемой авторами теории, детальное изложение которой дано в монографии (*Грибов, Баранов*, 2006).

2. Элементы молекулярной логики

Прежде чем перейти к обсуждению, обратим внимание на важнейший факт – необычайное разнообразие объектов молекулярного мира. Даже для систем, состоящих из одной и той же совокупности атомов, возможно гигантское число разнообразных форм (структурных изомеров). Примеры даны в табл. 1,

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 18 «Проблемы зарождения биосферы Земли и ее эволюции».

Таблица 1

Количество структурных изомеров

$C_{10}H_8O$	$C_8H_{11}NO_2$	$C_7H_9N_3O$	$C_{11}H_{12}N_2O_2$
9 693 195	20 482 867	130 458 711	$\sim 36 \cdot 10^9$

приведенные цифры получены теоретически и сильно завышены, но на порядок меньше вполне достоверны.

Обсудим поставленные проблемы на простейшем примере свободных молекул.

Как известно, свободные молекулы могут либо поглощать, либо излучать электромагнитные волны. Длины этих волн (или частоты колебаний) определяются разностями между значениями энергий, отвечающим стационарным состояниям, а интенсивности – соответствующим вероятностям переходов.

В последние два десятилетия в литературе активно обсуждаются вопросы использования в качестве элементной базы для построения компьютеров не кристаллических систем, а молекулярных (см., например, соответствующий раздел в монографии (Лен, 1998)). Причина такого интереса к молекулярным объектам понятна. Молекулы обладают способностью к структурной изомеризации. Такая изомеризация может быть стимулирована подходящим резонансным фотовоздействием. Предположим, что таких изомерных форм существует три, что вполне реально. Тогда в одной и той же ячейке (в одном месте пространства) будет записано три сигнала: 0 (первая изомерная форма), 1 (вторая форма) и 2 или -1 (третья форма). Поскольку все такие изомерные формы могут существенно различаться, например по своему ИК или КР спектру, то и записанная информация может быть прочитана. Получаем устройство, способное оперировать не двоичным кодом, а троичным. На преимущества компьютеров, оперирующих с троичным кодом, указывал еще А. Д. Сахаров (Сахаров, 1995). Более того, в 1950-е гг. троичный код использовался в ЭВМ «Сегунь».

Молекулярные системы способны не только принимать информацию в разной форме, но и передавать ее с минимальными потерями от одной части молекулярного пространства к другому, записывать и накапливать информацию, преобразовывать ее, выполняя сложные логические операции, работать в ждущем режиме и, что является крайне привлекательным, формировать один и тот же единственный отклик в условиях нечетко заданного исходного сигнала.

Важно, что большинство из этих свойств проявляются только в достаточно крупных молекулярных образованиях, обладающих вполне определенным строением и свойствами составляющих атомных подсистем. Покажем, как указанные выше действия могут реализоваться в молекулах и на каких принципах могут быть построены те или иные молекулярные логические элементы.

2.1. Процессы в молекулах и математическая логика

Будем исходить из того, что исходное состояние молекулярной системы – основное состояние и что, следовательно, никакое спонтанное изменение этой системы без внешнего воздействия происходить не может. Поэтому все обсуждаемые ниже действия реализуемы только тогда, когда молекулярный объект тем или иным способом переводится в возбужденное состояние. Это возможно, если система поглотила энергию извне в форме электромагнитного поля (поглощение или комбинационное рассеяние в Stokesовой области), либо в результате химической реакции.

В последнем случае для этого необходимо, чтобы получившаяся в результате реакции новая система в основном состоянии обладала меньшей энергией, чем суммарная энергия продуктов до реакции. Другими словами, надо, чтобы осуществлялся переход из менее глубокой потенциальной ямы в более глубокую. Тогда при резонансном взаимодействии состояний в этих ямах, что и необходимо для прохождения реакции, в «послереакционной» системе окажутся заполненными уровни энергии, отвечающие возбужденному состоянию. Переданная таким образом в анализируемую молекулярную систему избыточная энергия может быть затем быстро выделена в пространство либо в виде электромагнитного излучения, либо передана в среду за счет столкновений молекул друг с другом. И в том и в другом случае система перейдет в основное состояние, отличное от исходного, которое и может быть зарегистрировано различными экспериментальными методами. Можно сказать, что произойдет запись информации о состоявшейся химической реакции.

В отличие от этого, при поглощении электромагнитной энергии, при котором анализируемая система также переходит в возбужденное энергетическое состояние, при последующем акте спонтанного излучения система может вернуться точно в исходное состояние и никакого акта записи информации о предшествующем событии не произойдет. Такая ситуация не будет представлять для нас интереса и не рассматривается. Важно, однако, что в результате поглощения одного или нескольких фотонов может произойти либо мономолекулярная реакция разложения исходного молекулярного объекта, либо реакция структурной изомеризации. Тогда тоже можно говорить о записи информации о первичном событии, поскольку продукты фотохимической реакции также могут быть зафиксированы независимыми экспериментами.

На языке формальной логики связь между исходным событием и конечным результатом, как в случае термических, так и фотохимических реакций, записывается в форме $A \rightarrow B$.

Это соотношение прочитывается так: если произошло событие A , то произойдет и событие B . Стрел-

Таблица 2

Связь между некоторыми выражениями естественного языка и логическими высказываниями
(см.: Ледли, 1995)

Словесное определение	Логическое высказывание
Не A	\bar{A}
A и B	$A \cdot B$
A или (включающее) B ; A , или B , или оба	$A + B$
A или (исключающее) B ; или A , или B	$A \neq B, A \cdot \bar{B} + \bar{A} \cdot B$
A , но B	$A \cdot B$
A , хотя B	$A \cdot \bar{B}$
A , пока не B	$\bar{B} \rightarrow A, B + A$
A при условии, что B	$B \rightarrow A, \bar{B} + A$
A , если B	$B \rightarrow A, \bar{B} + A$
Если A , то B ; A влечет B	$A \rightarrow B, \bar{A} + B$
A , только если B	$A \rightarrow B, \bar{A} + B$
Только если не A , то B	$\bar{A} \rightarrow \bar{B}, A + \bar{B}$
A при условии, что B	$A \rightarrow A, \bar{B} + A$
A так же, как и B	$A \cdot B$
A тогда и только тогда, когда B	$A = B, A \cdot B + \bar{A} \cdot \bar{B}$
Ни A , ни B одновременно	$\overline{A \cdot B}, \bar{A} + \bar{B}$
Ни A , ни B	$\overline{A + B}, \bar{A} + \bar{B}$
Когда A , тогда и B	$A \rightarrow B, \bar{A} \rightarrow B$
A , потому что B	$B \rightarrow A, \bar{B} + A$

Примечание. Вместо обозначения $A \neq B$. высказывания с разделительным союзом «или» (разделительная дизъюнкция) часто используют обозначение $A \vee B$, а вместо обозначения $A \cdot B$ — $A \wedge B$.

ка обозначает операцию импликации. Ясно, что любые события с последующей записью информации о том, что такое событие произошло, могут выражаться только с помощью импликаций. Вся проблема заключается в получении желаемого ответа (переработке входной информации) при условии передачи исходного события самого по себе не в форме простого утверждения, которое может быть либо истинным, либо ложным, а в более сложном виде, например, в форме логического умножения (конъюнкции), сложения (дизъюнкции) или разделительной дизъюнкции.

Связь между некоторыми выражениями естественного языка и логическими высказываниями приведена в табл. 2. В этой таблице логическое сложение обозначается обычным знаком «+», умножение знаком « \cdot ». Черта над символом означает отрицание.

Именно возможность переработки информации молекулой, если эта информация задана более сложным высказыванием, чем просто «да или нет» (0 и 1), и представляет, очевидно, специфический интерес и, по-видимому, является типичной для молекулярного мира, который отличается чрезвычайным разнообразием и функциональной направленностью.

Конечно, и окончательный результат может быть представлен сложным высказыванием. Например, если в крупной молекуле в разных достаточно независи-

мых реакционных центрах происходят реакции, приводящие к изменениям локальной структуры этих центров, то логическую связь между событиями можно записать в виде: $(A_1 \cdot A_2) \rightarrow (B_1 \cdot B_2)$. Эта связь прочитывается так: если произошла реакция в реакционном центре 1 и произошла реакция в реакционном центре 2, то образуются структура B_1 и структура B_2 .

Выше мы говорили о переработке информации. Первичным и важнейшим актом переработки информации служит ее концентрация, или распознавание образа. Это означает, что конечный результат должен выразиться в получении однозначного ответа о произошедших событиях на основании определенного сигнала в одной воспринимающей ячейке. Притом событиях точно определенных, во многих центрах, выражаемых вполне определенными логическими соотношениями, сводимыми к одному утверждению. Физически это приводит к принципу локализации информации и появлению каналов ее передачи в молекулярном пространстве.

На языке формальной логики соответствующая логическая связь должна выражаться следующим образом $(A_1 \cdot A_2) \rightarrow B$. Так и происходит в природе, всегда действующей очень экономно, ибо любые процессы приема и передачи информации всегда связаны с приемом и передачей энергетических сиг-

налов, и при появлении сложных сигналов обрабатывать соответствующую информацию, рассеянную по большому пространству, невыгодно: надо сначала ее сконцентрировать и направить в один центр.

Прежде чем перейти к дальнейшему изложению, заметим, что дискретные логические соотношения не содержат информацию о времени приема и регистрации сигнала. Конечно, можно ввести время, непосредственно связанное с вероятностью перехода между уровнями энергии сложной молекулярной системы – элементарного акта реакции системы на внешний сигнал и актов преобразования этого сигнала вплоть до достижения конечного состояния. Ясно, однако, что регистрировать процессы в единичных молекулах весьма затруднительно, и что реально всегда будет присутствовать коллектив молекул, одинаковым образом реагирующих на внешний сигнал.

Такому коллективу одинаковых или мало различающихся молекул можно приписать систему уровней, формально совпадающую с уровнями энергии одной молекулы, и оперировать понятиями заполнения этих уровней и вероятностей переходов между ними. Тогда развитие событий в системе можно описать подходящим набором дифференциальных уравнений первого порядка (кинетических уравнений) и следить за заполнением уровней энергии от начального состояния до желаемого конечного. Если такие уравнения составлены с указанием численных значений вероятностей переходов, то после интегрирования получается полная развернутая во времени картина сложного явления. Это позволяет связать формально-логическое описание процесса с функциональным, что для практических целей оказывается значительно более удобным и полезным.

2.2. Примеры связи формально-логического описания процессов с функциональным

Чтобы продемонстрировать эту связь, обратимся к простому примеру. Пусть молекула поглотила квант энергии и перешла в возбужденное состояние, отвечающее k -му уровню с энергией E_k . Тогда в результате спонтанного излучения могут произойти переходы электронов с этого уровня на любые нижележащие и появятся состояния с энергиями E_{k-1} , E_{k-2} , и т. д. вплоть до основного с энергией E_0 . Это утверждение в логических обозначениях может быть записано так:

$$E_k \rightarrow (E_{k-1} \dot{\vee} E_{k-2} \dot{\vee} E_{k-3} \dots \dot{\vee} E_0).$$

Знаком $\dot{\vee}$ обозначена разделительная дизъюнкция, отвечающая исключаящему союзу «или». Учтено, что единичная молекула может находиться только в одном из энергетических состояний, а не в двух разных одновременно.

Если в результате спонтанного перехода с излучением молекула перешла на уровень E_{k-1} , то становится возможным переход с него на любой нижележащий, но только на один из них. Соответствующее логическое соотношение будет иметь вид:

$$E_{k-1} \rightarrow (E_{k-2} \dot{\vee} E_{k-3} \dots \dot{\vee} E_0).$$

Сходным образом описываются и другие процессы высвечивания. Получится цепочка импликаций.

Совокупность молекул, обладая той же самой системой уровней энергии, будет вести себя иначе. Именно, в ней могут быть заняты все уровни энергии одновременно, но с разной заселенностью. Развитие процесса спонтанного высвечивания при начальном заселении k -го возбужденного уровня энергии будет передаваться системой линейных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dn_k}{dt} &= -(\alpha_{k,k-1} + \alpha_{k,k-2} + \dots + \alpha_{k,0})n_k, \\ \frac{dn_{k-1}}{dt} &= \alpha_{k,k-1} \cdot n_k - (\alpha_{k,k-2} + \alpha_{k,k-3} + \dots + \alpha_{k-1,0})n_{k-1}, \\ &\dots \dots \dots \end{aligned}$$

где $\alpha_{k,k-1}$ и др. – вероятности соответствующих оптических переходов, которые для сложных молекул можно вычислить средствами, разработанными в теории оптических молекулярных спектров.

Аналогия в «логическом» и «дифференциальном» описании просматривается довольно отчетливо. Поэтому в дальнейшем мы будем пользоваться только последним, тем более что в этом случае учитывается и временное развитие процесса вплоть до достижения системой конечного (в данном случае основного) состояния.

Выше отмечалось (и это принципиально важно), что в молекулах могут происходить не только процессы переходов между уровнями энергии, но и запись информации о происшедшем событии. Она может происходить тогда, когда в процесс включается акт либо мономолекулярной реакции структурной изомеризации, либо мономолекулярной реакции разложения. Первый случай предпочтительнее, так как создается возможность сравнительно просто вернуть систему к исходному состоянию. Во втором случае получается логический молекулярный элемент однократного действия.

Как структурная изомеризация, так и первая стадия реакции разложения («предраспадная изомеризация») возникают в результате безызлучательных резонансных переходов между уровнями энергии двух комбинирующих изомерных форм. Временные факторы в простейшей модели могут быть приняты равными $w \cos^2 \omega t$ (переход от исходного изомера к последующему) и $w \sin^2 \omega t$ (для обратного перехода).

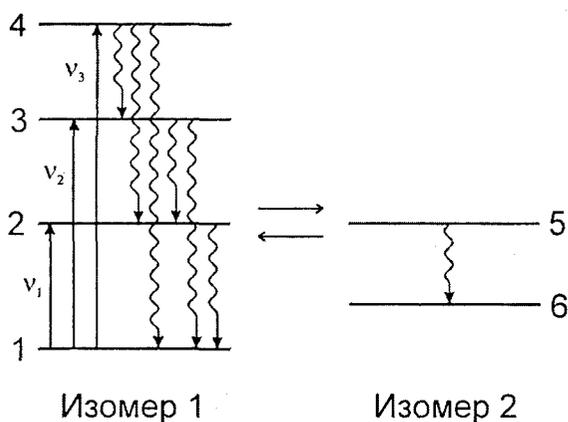


Рис. 1. Схема фотопрцесса, отвечающего операции $(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3) \rightarrow U_2$. Волнистыми стрелками показаны спонтанные переходы

Символом ω обозначена частота квантовых биений комбинирующих состояний способной к изомеризации системы, а символом w – связанная с ней вероятность безызлучательного перехода. Величины ω могут быть найдены методами, изложенными в (Грибов, Баранов, 2006). В результате становится возможным описать поведение молекул как систем, выполняющих логические операции при произвольном задании исходной информации.

Начнем с простейшего примера. Пусть некоторая молекула способна поглощать свет с длинами

волн λ_1, λ_2 и λ_3 , причем при поглощении света с длиной волны λ_k либо сразу возбуждается уровень, резонансно взаимодействующий с первым возбужденным уровнем второй изомерной формы (см. рис. 1), либо он заселяется за счет спонтанных переходов с вышележащих уровней. Если совокупность таких молекул облучать электромагнитным полем с любой комбинацией волн с частотами ν_1, ν_2 и ν_3 , то в результате резонансного смешивания будет происходить заполнение основного состояния второго изомера, что и является признаком факта облучения и может рассматриваться как запись этого факта.

С точки зрения формальной логики, мы имеем элемент, который действует согласно соотношению:

$$(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3) \rightarrow U_2.$$

Напомним, что здесь знак «+» означает логическое сложение. Соотношение прочитывается следующим образом: если система облучается совокупностью электромагнитных волн с частотами ν_1, ν_2 и ν_3 , или парами этих волн, или каждой из волн по отдельности, то появляется вторая изомерная форма.

Система дифференциальных уравнений, описывающая процесс накопления изомера 2 и исчезновения изомера 1 при условии, что учитываются только оптические переходы и один безызлучательный изомер-изомерный переход, будет иметь вид:

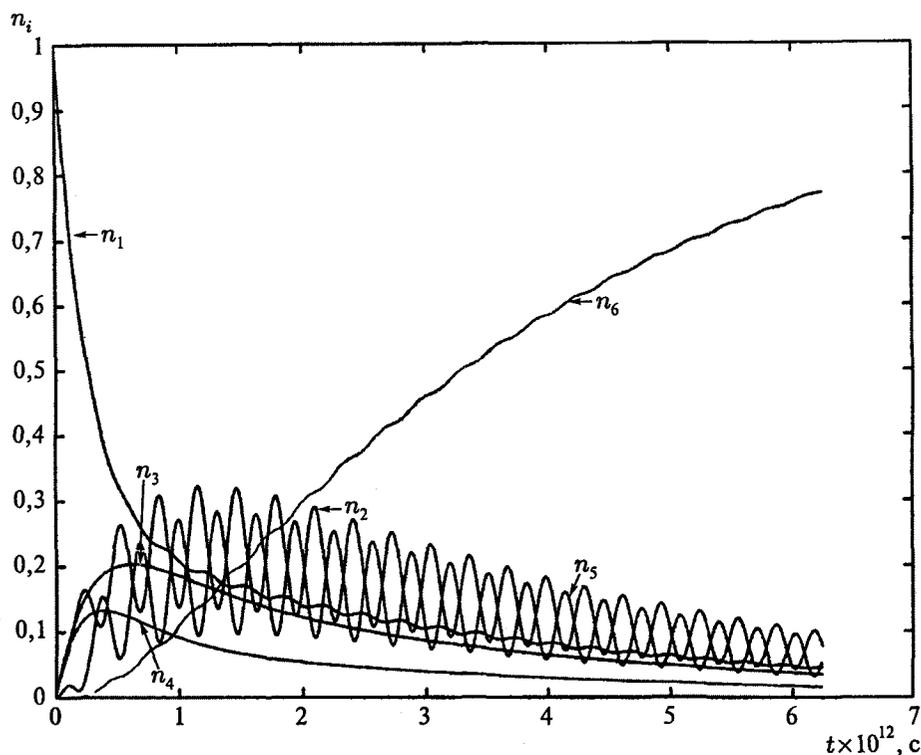


Рис. 2. Кинетика фотопреобразования изомера 1 в изомер 2

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -(\alpha_{1,2} + \alpha_{1,3} + \alpha_{1,4})n_1 + \alpha_{4,1}n_4 + \alpha_{3,1}n_3 + \alpha_{2,1}n_2, \\ \frac{dn_4}{dt} &= (\alpha_{1,2} + \alpha_{1,3} + \alpha_{1,4})n_1 - (\alpha_{4,1} + \alpha_{4,2} + \alpha_{4,3})n_4, \\ \frac{dn_3}{dt} &= \alpha_{1,3}n_1 + \alpha_{4,3}n_2 - \alpha_{3,1}n_3 - \alpha_{3,2}n_2, \\ \frac{dn_2}{dt} &= \alpha_{1,2}n_1 + \alpha_{4,2}n_4 + \alpha_{3,2}n_3 + w\sin^2\omega t n_5 - \\ &\quad - \alpha_{2,1}n_2 - w\cos^2\omega t n_2, \\ \frac{dn_5}{dt} &= w\cos^2\omega t n_2 - \alpha_{5,6}n_5 - w\sin^2\omega t n_5, \\ \frac{dn_6}{dt} &= \alpha_{5,6}n_5. \end{aligned}$$

Разумеется, доля второго изомера в конце процесса будет определяться соотношениями значений вероятностей «накачивающих» и спонтанных излучательных переходов между всеми уровнями. При определенном сочетании этих вероятностей, включая изомеризацию, получается картина, показанная на рис. 2.

Такой простой элемент, хотя и решает логическую задачу, не обладает, однако, избирательным действием. В самом деле, изомер 2 может появиться, если действует только волна с частотой ν_1 , или только волна с частотой ν_2 , или пара их и т. д. Поэтому факт наблюдения изомерного преобразования не дает ответа на вопрос, каков был спектральный состав возбуждающего света. Иными словами, если соотношение $(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3) \rightarrow U_2$ отражает реальный результат преобразования, то обратное соотношение $U_2 \rightarrow (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3)$ неверно.

Ответ получается таким:

$$\begin{aligned} U_2 \rightarrow & \nu_1 \cdot \bar{\nu}_2 \cdot \bar{\nu}_3 + \bar{\nu}_1 \cdot \nu_2 \cdot \bar{\nu}_3 + \bar{\nu}_1 \cdot \bar{\nu}_2 \cdot \nu_3 + \\ & + (\nu_1 \cdot \nu_2) \cdot \bar{\nu}_3 + \bar{\nu}_1 \cdot (\nu_2 \cdot \nu_3) + (\nu_1 \cdot \nu_3) \cdot \bar{\nu}_2 + \nu_1 \cdot \nu_2 \cdot \nu_3. \end{aligned}$$

Нетрудно убедиться, что вообще для любых операций, отвечающих табл. 2, можно подобрать соответствующие молекулярные превращения.

2.3. Распознавание образов

Покажем теперь, что на базе изомер-изомерных переходов может быть построен такой молекулярный логический элемент, который осуществляет гораздо более сложную функцию логического умножения и срабатывает тогда и только тогда, когда произошло поглощение обязательно двух волн с частотами ν_1 и ν_2 . Это означает, что элемент выполняет операцию $(\nu_1 \cdot \nu_2) \rightarrow U_4$, причем верно и соотношение $U_4 \rightarrow (\nu_1 \cdot \nu_2)$. Схема уровней энергии и переходов между ними показана на рис. 3.

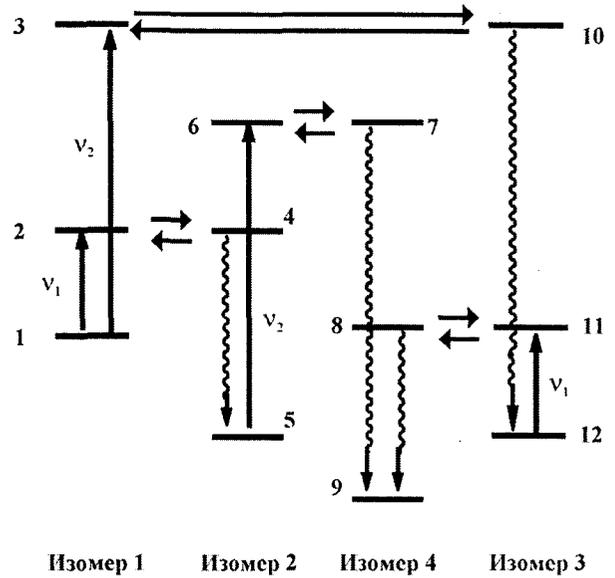


Рис. 3. Схема уровней и переходов в логическом элементе, осуществляющем операцию логического умножения. Для упрощения учтены не все возможные переходы

Действие фотохимического логического элемента, реализующего такую операцию, т. е. приводящую к устойчивому отклику только тогда, когда в облучающем электромагнитном сигнале присутствуют обязательно две волны (ограничимся случаем только пары волн, хотя это и не принципиально), осуществляется следующим образом:

Исходным является основное состояние (1) первой изомерной формы. При поглощении света с частотами ν_1 и ν_2 происходят оптические переходы на возбужденные уровни 2 и 3 того же изомера. Предположим, что существуют две других изомерных формы (на рис. 3 обозначены как изомер 2 и изомер 3), переходы в которые совершаются безызлучательно при резонансном взаимодействии соответственно уровней 2 и 4 и 3 и 10. Уровни 4 и 10 могут «высвечиваться» в состояния 5 и 12 (основные для соответствующих изомеров). Предположим далее, что второй изомер может поглотить электромагнитную волну с частотой ν_2 и перейти в состояние 6, а затем резонансно безызлучательно – в состояние 7 четвертой изомерной формы с последующим «высвечиванием» в основное состояние 9.

В свою очередь, третий изомер при поглощении кванта света с частотой ν_1 переходит в состояние 11, которое резонирует с состоянием 8 четвертого изомера с последующим «высвечиванием» также в основное состояние 9. На этом процесс заканчивается. Легко видеть, что заселение конечной изомерной формы (изомер 4) будет происходить только тогда, когда облучение ведется одновременно волнами с частотами ν_1 и ν_2 . Заселение четвертой формы не будет происходить, если действует только одна из волн. При

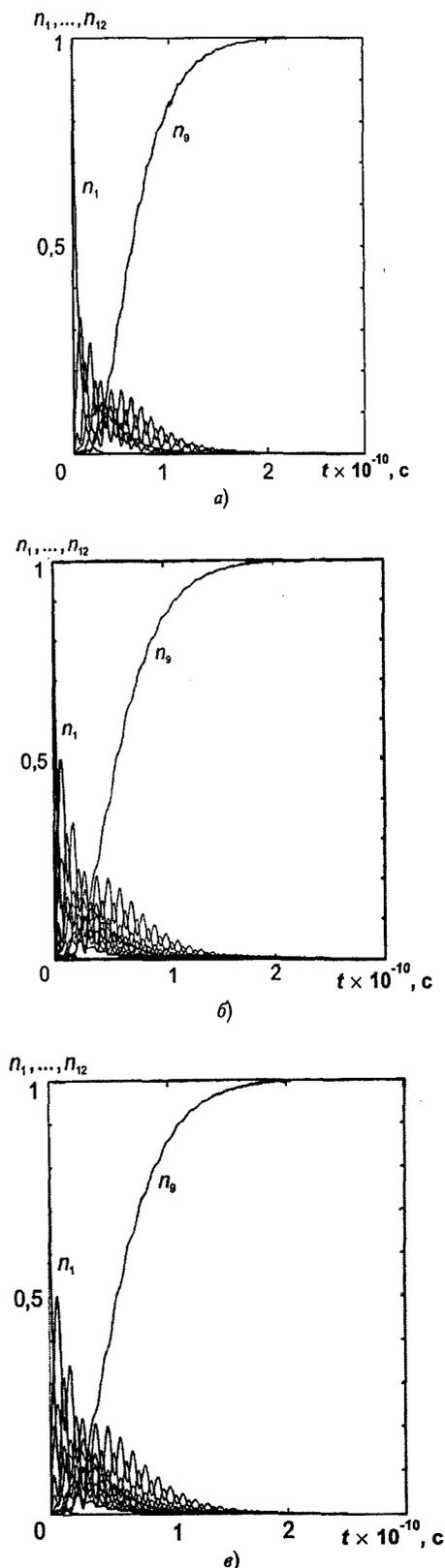


Рис. 4. Кинетика заполнения уровней энергии для логического элемента $(v_1 \cdot v_2) \rightarrow U_4$ при вероятностях «нагнетающих» переходов $\alpha_{1,2}$ и $\alpha_{1,3}$ (а), $\alpha_{1,2} = 0,5\alpha_{1,3}$ (б) и для случая $\alpha_{1,2} \neq 0$ и $\alpha_{1,3} = 0$ (в). Кривые приведены для части уровней

этом исходная информация не только анализируется, но и концентрируется в конечной изомерной структуре, вполне возможно, что в одном элементе этой структуры. Происходит распознавание образа: видно, что если $(v_1 \cdot v_2) \rightarrow U_4$, то и $U_4 \rightarrow (v_1 \cdot v_2)$.

Результаты модельных численных экспериментов показаны на рис. 4. Видно, что основное состояние четвертого изомера заполняется тогда, когда действуют волны как с частотой v_1 , так и с частотой v_2 , но не по отдельности. Важно также, что результат не зависит от интенсивностей спектральных компонент облучающего света. Это означает, что обсуждаемый логический элемент способен воспринимать информацию, заданную в нечетком виде, формируя, тем не менее, единственный и вполне определенный ответ. Именно способность молекул воспринимать и единственным образом перерабатывать заданную в нечетком виде входную информацию и составляет одну из самых привлекательных особенностей этих объектов.

3. О направленной передаче сигналов и энергии в молекулярных системах

Направленная передача сигналов и энергии на большие по молекулярным масштабам расстояния оказывается принципиально важной. Типичным примером, где определяющую роль играет именно такая передача, служит, как известно, фотосинтез. В этом случае поглощение энергии в форме кванта света происходит в одной части сложной системы, где имеются крупные плоские молекулярные образования с развитой сопряженной структурой, а собственно реакция, продукты которой и оказываются конечной стадией всего процесса, идет совсем в другом месте пространства, на далеком по молекулярным меркам расстоянии от светопоглощающего центра (светоакцептора).

Реальный процесс фотосинтеза очень сложен, идет в несколько стадий, и до конца не изучен. В этом разделе мы не будем разбираться в механизме реального процесса, а попытаемся объяснить, на модельном примере, каким образом полученная от внешнего источника световая энергия, локализованная вначале в светоакцепторе, затем направленно по одномерной и, казалось бы, непроводящей цепи передается в реакционный центр.

В физике известны лишь несколько форм передачи энергии и вообще сигналов в пространстве. Форма передачи сигнала в виде электромагнитного поля (реабсорбция света и диффузия излучения) в молекулярном мире явно несущественна. Проводников в обычном понимании нет. Экситоны в одномерных цепях не образуются. Возможные ионные токи в среде существуют, но они представляются малоэффективными при направленной передаче сигнала.

Вряд ли эффективны и индукционно-резонансные (диполь-дипольные) и обменно-резонансные взаимодействия. Типичный для фотосинтеза факт соединения энергоакцепторных групп и удаленных реакционных центров одномерными молекулярными цепями наталкивает на мысль, что именно они и могут быть каналами передачи энергии и вообще сигналов.

Напомним, что механизм передачи энергии в фотосинтетическом процессе в общих чертах трактуется следующим образом. Квант света при поглощении возбуждает электрон и переводит его почти в свободное состояние, затем он по молекулярной цепи переносится в реакционный центр, где и происходит собственно химическая реакция (см., например, (Шувалов, 1990)).

Этот общепринятый взгляд на механизм переноса энергии от места ее поглощения путем перемещения электрона, который затем и участвует в финальной стадии реакции, вызывает по меньшей мере два принципиальных возражения.

Первое заключается в том, что при поглощении светового кванта, по энергии близкого к энергии самого длинноволнового электронно-колебательного перехода в светоакцепторной группировке, в самой группировке, если она действительно представляет собой крупную плоскую молекулярную структуру с развитым сопряжением, ничего существенного с точки зрения строения и свойств электронной оболочки группировки произойти не может. Тем более не может образоваться какой-то особо подвижный электрон. Это утверждение базируется на результатах многочисленных расчетов колебательной структуры электронных спектров крупных систем с развитым сопряжением. Практически все эти расчеты проводятся в предположении очень малых изменений потенциальных поверхностей электронно-возбужденных состояний по сравнению с поверхностью основного состояния. Это и понятно, так как в крупных системах при большом числе электронов изменение молекулярной орбитали (МО) одного из них серьезных возмущений в свойства всей электронной оболочки внести не может. Далее, совершенно непонятно, каким образом «подвижный» электрон может мигрировать по цепи, обычно содержащей участки с несопряженными связями? Что за силы заставят его двигаться? Общий принцип в физике – принцип близкодействия. Значит, электрон на всем пути должен находиться под воздействием квазистатического электрического поля, причем направленного. Откуда возьмется это поле? Надо еще учесть, что уровни энергии не очень длинных цепей даже при развитом сопряжении не образуют зон, что необходимо, хотя и не достаточно, для почти свободного движения электрона вдоль цепи.

Мы коснулись передачи фотовозбуждения. Известно, однако, что на достаточно далекие расстояния через соединяющую молекулярную цепь может передаваться и энергия химической реакции, инду-

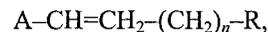
щей около одного конца цепи, стимулируя другую реакцию на удаленном конце цепи.

Следовательно, вопрос о передаче энергии и сигнала в широком понимании по органическим одномерным цепям оказывается гораздо более общим.

В данном разделе предлагается определенная трактовка этого явления, основанная на представлении о согласованных последовательных изомер-изомерных превращениях в цепи. Вообще говоря, такой взгляд не нов. Хорошо известны эффекты миграции кратных связей вдоль одномерных цепей или присоединенных к цепям боковых группировок (перенос группы BH_2 в алкилборанах, например). В сущности, эти процессы и есть процессы передачи сигналов и энергии, так как, например, обладающей большей по сравнению с одиночной прочностью кратной связи вполне можно сопоставить сгусток энергии и электронной плотности на фоне менее энергетически емких участков цепи.

Вопрос, следовательно, не в наличии самого молекулярного эффекта переноса сигнала (неоднородности), а в объяснении механизма направленности такого переноса и установлении необходимых для этого условий.

Рассмотрим проблему на примере простой системы: светопоглощающий центр (светоакцептор) – передающая способная к изомеризации цепь – реакционный центр. В качестве наглядной модели выберем систему



где А – светоакцепторная группа, $\text{R}=\text{COOH}$ – карбоксильная группа.

Эта система за счет последовательной миграции двойной связи $\text{C}=\text{C}$ может перейти в изомерную форму $\text{A}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$, в которой всю цепь в промежутке от светоакцептора А до R далее обозначим как В.

Предположим, что система поглощает световой квант, отвечающий по энергии самой длинноволновой полосе в электронном спектре. Очевидно, что такому поглощению соответствует переход одного электрона верхней заполненной МО светоакцепторной группировки (А) на нижнюю незаполненную МО той же группировки (π - π -переход). Поскольку любая МО в той или иной степени охватывает всю молекулу, то можно сказать, что в результате поглощения света вся система (ABR) перешла в нижнее электронно-возбужденное состояние. Напомним, что наиболее вероятным оказывается оптический переход типа 0-0, при котором нормальные колебания не возбуждаются. Однако для дальнейших рассуждений необходимо учитывать, что всегда существуют нулевые колебания.

Допустим теперь, что система ABR в основном состоянии обладает способностью к сравнительно легкой изомеризации и может принимать формы

(ABR)⁽¹⁾, (ABR)⁽²⁾, (ABR)⁽³⁾ и т. д. В выбранной нами модели это отвечает переносу двойной связи C=C вдоль по цепи. Поскольку в крупных системах потенциальные поверхности не сильно возбужденных электронных состояний почти не отличаются от поверхностей основных состояний, то можно утверждать, что должны существовать и сходные последовательности изомерных структур (ABR)^{*⁽¹⁾}, (ABR)^{*⁽²⁾} и т. д. для низших электронно-возбужденных состояний (рис. 5).

Среди уровней энергии изомерных форм в приближении их полной независимости могут оказаться пары одинаковых уровней (случайное вырождение). Это приведет к резонансу и возникновению «размазанных» состояний. Появится резонансный дублет уровней и возникнут квантовые биения – периодические переходы из состояния с функцией $\psi_{\text{эя}}^{(k)}$ в состояние с функцией $\psi_{\text{эя}}^{(n)}$. Такие переходы, совершаемые без изменения энергии (вдоль вырожденного уровня), и оказываются реакционными.

Перейдем теперь к главному вопросу – о передаче сигнала по цепи.

Для передачи полученной в результате поглощения кванта света энергии в цепь, что может обеспечить процесс последовательной изомеризации (миграцию двойной связи), необходимо, чтобы среди колебаний группы А были такие, которые не являются локальными только для этой группы и в которые вовлечены также прилежащие к ней фрагменты цепи. Кроме того, колебательная волновая функция хотя бы одного из таких колебаний даже при нулевых значениях колебательных квантовых чисел долж-

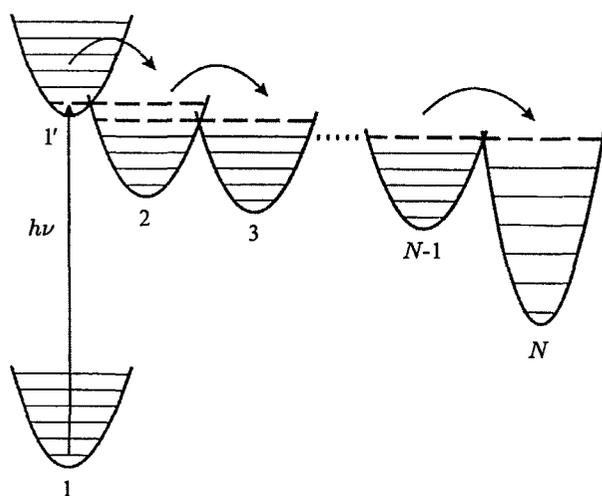


Рис. 5. Схематическое изображение последовательности потенциальных ям, отвечающих изомерным структурам (1, 2, ..., N-1). Яма с номером N отвечает реакции разложения. Нижняя яма слева (1) относится к основному состоянию исходной структуры, остальные ямы (1', 2, ..., N-1) – к электронно-возбужденным состояниям. Резонирующие уровни выделены жирными штриховыми линиями. Стрелками указана последовательность изомерных превращений 1' → 2, 2 → 3 и т. д.

на быть «размазанной» настолько, чтобы обеспечить существенное перекрытие (интеграл перекрытия) с колебательной функцией резонирующего состояния второго изомера. Это возможно при нехарактеристических для группы А и (одновременно) низкочастотных колебаниях, когда соответствующее сечение потенциальной ямы первого изомера получается широким и может захватить область ямы второго изомера. Надо учесть также, что изомер-изомерное превращение всегда локально и, как правило, связано с перестановкой близко расположенных атомов. Если все эти условия выполняются, то соответствующий изомер-изомерный переход произойдет. Факт локальной изомеризации хорошо известен и вполне согласуется с развитой нами теорией молекулярных превращений.

Сказанное выше позволяет сформулировать первое необходимое условие передачи сигнала и энергии по цепи: передача возможна, если среди изомерных форм системы ABR имеется такая, для которой при резонансе электронно-колебательных уровней второго изомера и начальной структуры и при заметной величине связывающего матричного элемента $h^{(1,2)}$, определяемого произведением интегралов перекрытия $S_y^{(1,2)}$ и $S_x^{(1,2)}$, разность энергий $E_3(\text{ABR})^{*(1)}$ – $E_3(\text{ABR})^{*(2)}$ достаточна для возбуждения колебаний большой амплитуды (высоковозбужденные обертоны) во втором изомере (в цепи).

Если вначале заселено состояние (ABR)^{*⁽¹⁾}, то в результате безызлучательного перехода (изомер-изомерного или перехода, приводящего к распаду группировки R) будет происходить и заселение второй структуры. Кинетика такого заселения может быть описана следующим образом. Пусть изомер-изомерное превращение происходит в результате биений при возмущении стационарных резонансных дублетных состояний изомерных структур. Вероятность превращения (w) определяется частотой биений, а прямой и обратный переходы совершаются с одинаковой вероятностью. Такие реакции следует относить к типу обратимых. Реальный выход продукта (накопление второго изомера) будет определяться не только величиной w , но и различиями в заселенностях резонирующих уровней изомерных структур.

В установившемся процессе при постоянной температуре заселенность энергетического уровня того или иного изомера определяется лишь колебательной составляющей полной энергии. Если электронные энергии изомеров различны, то (при резонансе) будут различными и значения соответствующих колебательных энергий, которые всегда отсчитываются от энергии нулевых колебаний изомера. В результате при одной и той же температуре заселенности колебательных уровней изомеров будут различаться.

Будем считать, что из-за зависимости заселенности уровней энергии от температуры (больцманов-

ское распределение по уровням) $w^{(2,1)} \neq w^{(1,2)}$ и т. д., и что переход от предыдущей структуры к данной и от данной к последующей происходит в результате резонансов разных пар уровней энергий (на рис. 5 они показаны жирными линиями).

Результаты модельных расчетов приведены на рис. 6 для упрощенной модели, с постоянными значениями вероятностей переходов. Заселенность n_i относится ко всему изомерному состоянию, а не к одному уровню. Хорошо видно, что условием полного «очищения» исходной изомерной формы и полного заселения последней формы (напомним, что это может быть и состояние первой фазы бимолекулярной реакции) служит существенное углубление конечной «ямы» по сравнению с исходной. Процесс идет в направлении уменьшения конечной энергии. Наиболее глубокая потенциальная яма, отвечающая конечному состоянию системы, получится, очевидно, для бимолекулярной реакции разложения, поскольку ясно, что проведение реакции разложения потребует значительно большей энергии, чем изомеризация. По-

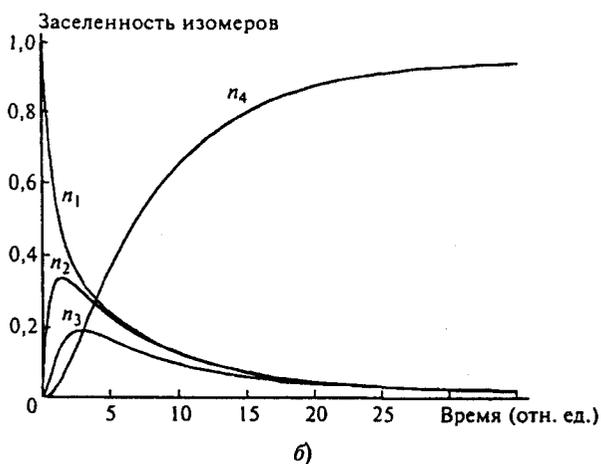
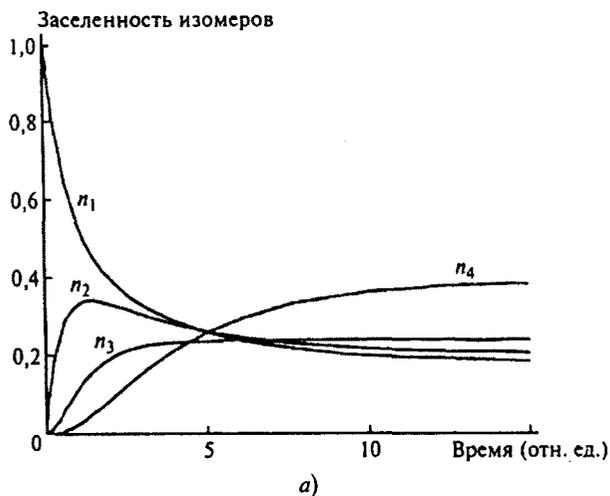


Рис. 6. Зависимость заселенностей n_i от времени для системы из четырех изомерных структур. Начальные условия: $n_1 = 1$; $n_2 = n_3 = n_4 = 0$; глубины ям приблизительно одинаковы (а); четвертая яма углублена (б)

этому наиболее выгодным процессом передачи энергии оказывается процесс, заканчивающийся реакцией разложения. Значительная доля энергии затратится при этом на отделение продуктов разложения от цепи.

Крайне важно, что результат не зависит от длины цепи (см. рис. 7): все равно все заселение переносится на конец цепи. Длительность же процесса зависит как от длины цепи, так и от вероятностей переходов из одной ямы в соседнюю (в частности, от соотношения их глубин).

Поскольку мы рассматривали передачу сигнала посредством цепочки переходов между электронно-возбужденными состояниями, то для того чтобы процесс интенсивно дошел до конца, необходимо, чтобы ни одно из промежуточных состояний за время прохождения сигнала не «высвечивалось». Это приводит к заключению, что наиболее вероятной цепочкой изомер-изомерных преобразований должна быть цепочка триплет-триплетных переходов. Это значит, что на первой стадии часть энергии после синглет-синглетного фотовозбуждения должна быть безызлучательно передана в среду. В этом случае возможно появление в качестве начального колебательно-возбужденного триплетного электронного состояния. Соответствующим должно быть и общее спиновое состояние продуктов реакции.

При другом способе начального возбуждения (например, химическом) весь процесс может происходить и с участием только основных состояний изомеров. По-видимому, в этом случае получить на конце цепи очень глубокую яму будет труднее. В этой связи фотохимические процессы являются предпочтительными.

Описанный способ передачи сигнала путем «перекачки заселенностей» изомерных состояний нельзя назвать ни электронным, ни колебательным. В самом деле, хотя весь процесс последовательной изомеризации связан с колебаниями большой амплитуды, он сопровождается перераспределением электронной плотности (миграция кратной связи, например). При этом повышенная электронная плотность в области двойной связи не перемещается вдоль цепи, а исчезает в одном месте и появляется скачком в со-

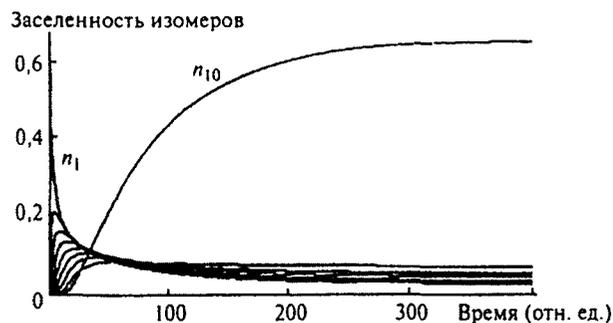


Рис. 7. Зависимость заселенностей n_i от времени для системы из десяти изомерных структур. Начальные условия: $n_1 = 1$; $n_2 = n_3 = \dots = n_{10} = 0$. Десятая яма существенно глубже остальных

седнем. Поэтому и нельзя проводить аналогию с непрерывно движущимся вдоль по цепи зарядом (электроном). Механизм передачи сигнала по цепи следует называть электронно-колебательным (вибронным), причем неадиабатическим, так как собственные функции резонирующих дублетов неадиабатические.

Для поддержания квазистационарного процесса фотопревращения, приводящего к продуктам реакции разложения конечного звена R, в системе ABR после осуществления реакции $ABR \rightarrow AB + D + F$ ($D + F = R$) к АВ должна вновь присоединиться группа R с восстановлением структуры ABR. Поэтому конечное звено фрагмента АВ должно играть роль каталитического центра, который способен присоединить группу R, находящуюся, как и он сам, в основном состоянии, а затем расщепить ее, получив энергию от светоакцептора.

В рассмотренном нами примере $A-(CH=CH)-(CH_2)_n-R$ для возвращения системы к исходному состоянию надо, чтобы на ее конце после реакции разложения произошла реакция присоединения. При $R=COOH$ возможна реакция декарбокислирования с выделением CO_2 .

В результате на конце цепи образуется группа $-CH=CH_2$. Если теперь принять, что эта группа соединена с резервуаром, содержащим молекулы H_2O , O_2 , CO , то вполне может произойти восстановление концевой структуры $-CH=CH-COOH$.

В случае резкого падения общей энергии системы при реакции разложения (на языке потенциальных ям это означает, что система переходит в состояние с очень глубокой ямой), процесс всегда развивается в одном направлении, и первоначальная заселенность соответствующего уровня энергии первого изомера целиком переходит в заселенность состояния реакции с выделением CO_2 . При этом необязательно «ямам» промежуточных изомерных форм идти в порядке увеличения их глубин. Они могут «прыгать». Важно, чтобы различия были не очень сильными, это наблюдается в изомерах с неодинаковым расположением двойной связи в цепи. Необходимо также выполнение следующего условия: исходная «яма» первого изомера должна быть значительно менее глубокой, чем «яма» реакционного состояния.

Таким образом, рассматриваемая модельная система способна принять сигнал в виде светового кванта, передать его в форме электронно-колебательного неадиабатического возмущения (вибронный механизм) на некоторое расстояние и преобразовать в химический с выделением молекулы, ранее в системе отсутствовавшей. Происходит не просто перекодировка информации, а ее принципиальное изменение.

Если межмолекулярное взаимодействие сравнительно слабо меняет структуру молекулы, то какой бы квант света или группа квантов с энергиями достаточно широкого диапазона ни попали в систему, она все равно отреагирует, причем одинаковым об-

разом – выделив молекулу CO_2 . Другими словами, рассматриваемая система будет реагировать на световой сигнал с произвольным, заранее не определенным спектральным распределением, лишь бы это распределение хотя бы частично перекрывало область собственного поглощения молекулярной системы. Это означает, что система приобретает способность воспринимать сигналы, значения которых с математической точки зрения образуют так называемые нечеткие множества, выдавая единственный вполне четкий ответ о поступлении отличающегося таким свойством воздействия.

Вернемся теперь к сделанному выше замечанию о том, что природные биологические объекты, с одной стороны, детерминированы, а с другой – слегка «размазаны». Единого порядка нет. Если обратиться к молекулярным объектам, то детерминированность будет определяться молекулярной структурой системы, а «размазанность» – возможностью при сравнительно слабом воздействии менять эту структуру. Для осуществления «размазанности» нужны достаточно «мягкие» упругие объекты. Именно такими объектами и являются молекулы.

Итак, молекулярные системы обладают свойствами, во-первых, принимать внешнюю информацию в разнообразной форме, во-вторых, передавать ее, предварительно преобразовав, в другую область пространства, в-третьих, благодаря своей способности при межмолекулярном взаимодействии находиться в несколько разных состояниях, системы могут воспринимать нечеткую информацию. Общая схема молекулярного приемно-преобразующего устройства представлена на рис. 8. Такой элемент может постоянно работать только в условиях открытой системы, т. е. при постоянной подаче регенерирующего реагента, восстанавливающего в результате химической реакции структуру концевой группировки.

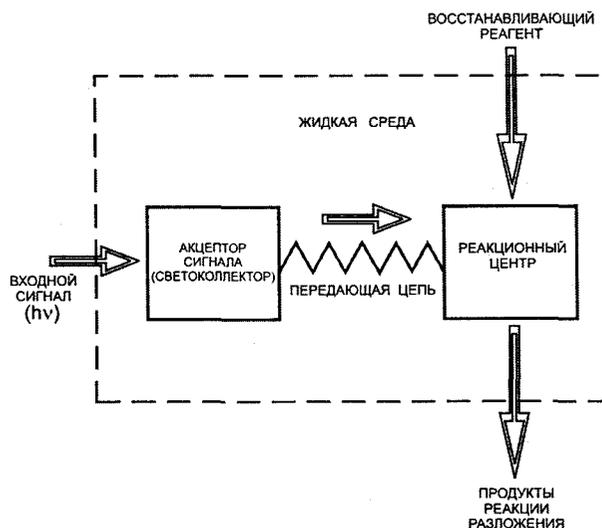


Рис. 8. Схема молекулярного приемно-преобразующего элемента

4. Комплементарность, обучение и сравнение образов в молекулярном мире

В данном разделе рассматривается еще одна проблема – «обучение» молекулярного объекта путем воздействия на него многокомпонентным сигналом и возможность многократного сравнения с ним другого сигнала с таким расчетом, чтобы как первичный, так и вторичный сигналы были сугубо индивидуальными и согласованными (комплементарными). При этом весь процесс от обучения до сравнения должен быть строго детерминирован.

Внимательное рассмотрение многих природных (начиная от молекулярного уровня) процессов приводит к заключению, что принцип комплементарности с последующей концентрацией информации и появлением единственного обобщающего признака есть вообще фундаментальный принцип, объясняющий восприятие, передачу, обработку и накопление информации в молекулярном мире.

При этом свойства субстрата и рецептора на каждом акте взаимодействия обязательно должны измениться. Если в результате образуется новый продукт, то для повторения процесса необходимо восстановить свойства рецептора химически или фото-воздействием.

Рассмотрим проблему на абстрактном языке формальной логики.

Пусть некоторый входной сигнал A в результате воздействия на приемник B приводит к единственному отклику C . Будем считать, что весь процесс согласован так, что отклик C появляется тогда и только тогда, когда присутствуют события A и B . Тогда можно написать:

$$A \wedge B = C.$$

Знак \wedge отвечает логическому умножению. При этом ни A , ни B не совпадают с C .

Приведенное соотношение описывает акт появления негатива, т. е. возможности длительной записи (запоминания) действия входного сигнала. Назовем такой процесс обучением. Для того чтобы обнаружить записанное событие, надо как-то подействовать на объект C (метку). Ясно, что это действие не совпадает с A , так как исчез сам объект B .

Обозначим новый сигнал символом D , и результат его действия символом E . Снова будем считать, что E появляется тогда и только тогда, когда есть C и D , т. е. что $D \wedge C = E$. Используя два написанных выше логических равенства, получим

$$D \wedge A \wedge B = (A \wedge D) \wedge B = E.$$

Это означает, что метка E появляется тогда и только тогда, когда есть приемник B и сигналы A и D ,

которые можно назвать взаимно комплементарными. Возникновение метки E по смыслу отвечает обнаружению ранее записанного сигнала в виде признака C . Для многократного повторения процесса нужно, чтобы через определенный промежуток времени метка E однозначно возвращалась к метке C .

Рассмотрим весь процесс на примере фотопреобразований, считая для упрощения, что входной обучающий сигнал представляет собой совокупность всего двух монохроматических волн с частотами ν_1 и ν_2 , причем, хотя и с произвольными интенсивностями, присутствуют обе. В дальнейшем для обозначения такого сигнала будем пользоваться символом логического умножения ($\nu_1 \wedge \nu_2$). Процесс обучения в этом случае будет заключаться в том, что под действием электромагнитного поля молекулярный объект переходит из начального состояния в некоторое новое, причем тогда и только тогда, когда имеются обязательно обе волны ν_1 и ν_2 .

Выше мы рассмотрели такой процесс на примере преобразований изомера 1 в изомер 4 в логическом элементе, осуществляющем операцию логического умножения (см. рис. 3).

Получающаяся после обучения структура 4 должна быть достаточно стабильной, что необходимо для длительного хранения результатов приема и переработки входной информации, т. е. запоминания образа. После завершения процесса обучения молекулярной системы (считаем объект состоящим из множества одинаковых молекул, что и позволяет говорить о кинетике и пользоваться для ее описания системой дифференциальных уравнений) исходная структура преобразуется в новую. Для устойчивости новой структуры ее основной уровень энергии должен лежать ниже основного уровня исходного объекта, а обратные туннельные переходы должны быть маловероятны.

Предположим теперь, что «обученная» структура способна поглощать электромагнитное излучение, состоящее из двух волн с частотами ν_3 и ν_4 , не равными ν_1 и ν_2 . Обозначим такой сигнал символом ($\nu_3 \wedge \nu_4$). В результате этого процесса происходит преобразование структуры 4 в конечную изомерную структуру 5.

Пусть теперь основной энергетический уровень структуры 5 лежит выше основного уровня изомера 4. Тогда после вторичного акта (назовем его «сравнением») изомерная структура 5 вернется без внешнего воздействия к структуре 4 в результате хотя и маловероятного, но возможного «косого» излучательного перехода с частотой ν_5 из основного состояния изомера 5 сразу в основное состояние изомера 4. Молекулярный объект снова готов к процессу «сравнения». Процесс может повторяться столько раз, сколько раз «предъявляется» образ ($\nu_3 \wedge \nu_4$). Если

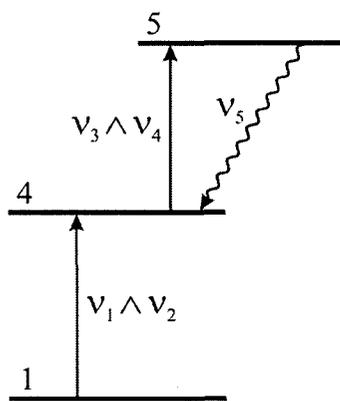


Рис. 9. Схематическое изображение переходов между стабильными изомерными состояниями одной и той же исходной системы при «обучении» и «сравнении» под действием сложных сигналов ($\nu_1 \wedge \nu_2$) и ($\nu_3 \wedge \nu_4$) и высвечивания с частотой ν_5

считать получение структуры 4 актом создания «замка», то действие волн с частотами ν_3 и ν_4 можно сравнить с многократными вложениями «ключа» в «замок» с последующим «запиранием». При отпирании «замка» переводится в исходное состояние. «Поворот ключа в замке» с переводом его в «запертое» состояние возможен только тогда, когда все промежуточные стадии согласованы. Сигнал ($\nu_3 \wedge \nu_4$) можно назвать комплементарным к сигналу ($\nu_1 \wedge \nu_2$).

Все рассуждения проиллюстрируем рис. 9. Вначале процесс идет только от изомера 1 к изомеру 4. Считаем, что одновременно заселяются и затем «очищаются» промежуточные уровни энергии за счет раздельного действия электромагнитных волн с частотами ν_1 и ν_2 .

Сигнал ($\nu_3 \wedge \nu_4$) приходит через интервал времени $\Delta t_{\text{обуч}}$, и его восприятие выражается в появлении заселенностей и очищении уровней, аналогичных уровням структур 1, 2 и 3 (см. рис. 3). Расчеты показывают, во-первых, довольно длительную значительную заселенность основного уровня изомера 5, что позволяет зафиксировать это состояние и совершить опознание входного сигнала, а во-вторых, дальнейшее возвращение системы к структуре 4. После этого объект готов снова к сопоставлению сигналов ($\nu_1 \wedge \nu_2$) и ($\nu_3 \wedge \nu_4$).

На этом основании можно составить описывающую весь процесс систему дифференциальных уравнений для любой реальной структуры и ее изомеров. Для реальных достаточно крупных молекул такая система может содержать до тысячи и более уравнений и описывать процессы, в которых учитываются несколько десятков тысяч оптических и безызлучательных переходов. Сейчас эти трудности также преодолены.

5. Периодические процессы в молекулах – редупликация и молекулярный ритм

5.1. О низкочастотных периодических процессах в спектроскопии и химических превращениях

В 1951 г. Б. П. Белоусов обнаружил существование так называемых колебательных химических реакций (Белоусов, 1959). Одним из внешних проявлений таких реакций служит периодическое низкочастотное изменение спектра (цвета) реакционной среды. Появляется то, что можно назвать оптическим осциллятором. Вначале это явление вообще было воспринято просто как результат ошибки эксперимента. Затем этот процесс подробно изучал А. М. Жаботинский, и все явление получило название эффекта Белоусова–Жаботинского (Жаботинский, 1974). Были опубликованы довольно подробные обзоры теоретических моделей, предложенных для объяснения подобного явления (Жаботинский, 1987; Гарел, Гарел, 1986). Трактовка таких реакций основана, как правило, на предположении об автокатализе и модели связанных подсистем Лотки–Вольтерры (задача «хищники и жертвы»).

В данном разделе мы хотим показать возможность появления периодических изменений в спектрах среды в результате эффекта структурной изомеризации. Исходной служит теория фотохимических и термических молекулярных превращений, наиболее полно изложенная в монографии (Грибов, Баранов, 2006).

Прежде всего, обратим внимание на некоторые экспериментальные факты. Перечислим их.

1. Явление периодичности химических превращений, которое можно наблюдать и спектральными методами (периодические изменения цвета объекта или спектра поглощения), встречается довольно редко. Это указывает на то, что появление такого эффекта связано с какими-то достаточно уникальными условиями.
2. Период колебательного химического процесса оказывается довольно большим, и варьируется в пределах от 10–20 с до нескольких минут.
3. Сам эффект заключается в том, что в достаточно большом объеме периодически возникает то одно вещество (или пара веществ), то другое (или другая пара).
4. Особенно важно, что для большого числа конкретных реакций за время наблюдения не регистрируется ни приток внешней энергии, ни ее отток. Другими словами, весь процесс происходит в термодинамически замкнутой системе. Это означает, что наблюдаемые периодические превращения совершаются без изменения полной энергии молекулярной системы.

5. Хотя явление и носит колебательный характер, но не наблюдаются высшие гармоники (обертон) периодического процесса.
6. Эффект носит «парный» характер, т. е. колебательные процессы выражаются в появлении то одной подсистемы, то другой, но не трех и более.
7. Для получения четкой картины колебаний нужен начальный импульс, инициирующий процесс, в качестве которого часто используется короткий световой сигнал.

Ограничимся пока этими экспериментальными фактами и перейдем к обсуждению.

Сразу видно, что уже просто представление о любых химических превращениях, связанных с периодически переходящим от одного объекта к другому волновым пакетом и резонансом уровней, отвечает приведенным выше экспериментальным фактам 1, 3, 4 и 6.

Теперь заметим, что для достижения достаточно большого периода колебаний волнового пакета необходимо слабое взаимодействие между состояниями, т. е. барьер должен быть не очень «прозрачным», а интеграл перекрытия – малым. Видно также, что если барьер не прямоугольный, то наличие резонанса между какой-либо парой уровней «левой» и «правой» ям не подразумевает существования такого же резонанса и для уровней с удвоенной энергией. Другими словами, если резонанс возникает между какой-либо парой уровней «слева» и «справа», то отсюда совсем не следует, что он возникнет еще для другой пары, поскольку система уровней не эквидистантна. Более того, появление таких «дополнительных» резонансов будет маловероятным, поэтому периодическое туннелирование волнового пакета через барьер будет осуществляться только для состояний с одной присущей этому процессу частотой. Это полностью коррелирует с экспериментальным фактом 5.

Эти соображения, опирающиеся на простейшие представления, указывают направление поиска адекватной модели явления, отражающей также и оставшиеся экспериментальные факты 2 и 7.

Здесь мы говорим об изомерных формах. Однако выше было указано, что все рассуждения и их результат остаются такими же и для реакций разложения и бимолекулярных реакций присоединения, если для этих реакций с учетом столкновений и конечных длин свободного пробега молекул в среде ввести стационарные состояния и собственные функции для стадий, соответственно, «предраспадной» и «предобъединительной» изомеризации. Поэтому в данном случае можно ограничиться обсуждением только межизомерных переходов.

Как уже указывалось, некоторое периодическое изменение состояния будет возникать тогда, когда имеются пары резонирующих уровней. Очевидно также, что для существования такой периодичности в макроскопическом эксперименте необходимы (но

не достаточны) очень малые частоты биений, отвечающие масштабу реального времени. В свою очередь, это возможно при малых величинах интегралов перекрытия $S_{\text{эя}}$. В хорошем приближении эта малость определяется лишь величиной перекрытия колебательных составляющих электронно-колебательных функций комбинирующих состояний изомеров. Последние заданы в пространстве переменных, описывающих относительные расположения атомов (внутримолекулярные координаты) изомеризирующейся системы. Если каждый из пары изомеров устойчив, то колебательные волновые функции будут центрированы в точках соответствующего многомерного пространства, отвечающих устойчивым геометрическим конфигурациям молекулы. Если расстояние между такими точками будет достаточно велико (большое изменение геометрии молекулы при межизомерном переходе), то $S_{\text{эя}} \approx 0$, что запрещает реакцию (или делает ее маловероятной).

Можно возразить, что с ростом колебательного возбуждения области задания функций ψ_1 и ψ_2 в пространстве ядерных координат будут расширяться, и станет вполне возможным их заметное перекрытие для состояний с высокими колебательными квантовыми числами. Однако мы показали, что в случае резонанса между уровнями энергии возбужденных состояний пары взаимодействующих изомерных или реакционных структур и вследствие температурной релаксации и установления больцмановского распределения произойдет заселение, главным образом, основных состояний, а для возбужденных – оно будет пренебрежимо мало, поэтому в этих условиях никакие колебательные процессы в установившемся состоянии системы не происходят (см. § 8.9 в (Грибов, Баранов, 2006)).

Совсем другой эффект возникает, если резонируют уровни энергии основных состояний подсистем. Если воспользоваться ранее предложенной формулой (см. § 8.5 в (Грибов, Баранов, 2006)) для вероятности безызлучательного перехода и учесть, что основные состояния не разгружаются оптически или термически и что заселение высших колебательных состояний пренебрежимо мало, как это имеет место при относительно невысоких температурах ($T \leq 300\text{K}$), то получим $w_{nr} = \omega \sin 2\omega t$. В результате решения соответствующей системы кинетических уравнений получим для заселенностей $n_1^{(1)}$ и $n_1^{(2)}$ основных состояний изомеров 1 и 2 величины, графически представлены на рис. 10 (начальные условия – $n_1^{(1)}(0) = 1, n_1^{(2)}(0) = 0$).

Периодический (с частотой ω) переход молекулярной системы между изомерными формами 1 и 2 не сопровождается никакими энергетическими изменениями и никак не будет проявляться, если только нет внешнего воздействия. Однако если систему

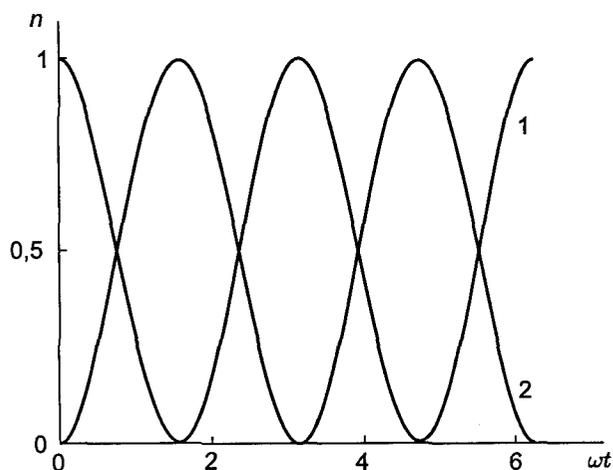


Рис. 10. Изменение заселенностей $n_1^{(1)}$ (1) и $n_1^{(2)}$ (2) резонирующих основных состояний двух изомеров

облучать достаточно слабым электромагнитным полем с частотой, отвечающей, например, одной из полос поглощения структуры 1, то будет наблюдаться периодическое изменение интенсивности поглощения. Условие слабого облучения нужно для того, чтобы можно было считать общую заселенность основных состояний изомерных форм 1 и 2 неизменной, а возникающую при оптическом возбуждении заселенность верхнего уровня пренебрежимо малой.

Очевидно, что обсуждаемая модель в полной мере отвечает экспериментальным фактам 1, 3–6. Более того, она описывает и экспериментальные закономерности 2 и 7.

Действительно, равенство электронно-колебательных энергий основных состояний двух разных молекулярных структур должно наблюдаться очень редко. Интегралы перекрывания волновых функций при резонансе уровней энергии основных состояний должны быть малыми, что приведет к очень малым частотам биений (см., например, приведенные в § 6.4 монографии (Грибов, Баранов, 2006) оценки величин интегралов перекрывания и констант скорости реакции). Это свойство отвечает экспериментальной закономерности 2 для колебательных реакций.

Мы рассмотрели модель парных взаимодействий двух подструктур. В реальном эксперименте мы имеем дело с большой совокупностью молекулярных объектов, внутримолекулярные процессы в которых не синхронизованы во времени, поэтому суммарный эффект колебательных внутримолекулярных преобразований ансамбля молекул будет усредняться по времени и станет ненаблюдаемым. Следовательно, для проявления колебательного процесса в эксперименте необходима синхронизация квантовых биений состояний молекул ансамбля, т. е. нужно добиться, чтобы изомер-изомерные превращения совершались во всех молекулах среды (или большой их части) одновременно, «синфазно». Другими словами, квантовые биения в молекулах должны быть в достаточно высокой степени когерентными, чего мож-

но достичь только специальными условиями «инициации» этих процессов.

Это вполне возможно. Рассмотрим, например, молекулярную систему, способную находиться в трех изомерных формах, переход между которыми происходит за счет резонанса соответствующих уровней – возбужденных для изомеров 1 и 2, основных для изомеров 2 и 3. Соответствующая схема уровней приведена на рис. 11. Если исходную структуру (изомер 1) возбудить в состояние $3^{(1)}$ очень коротким световым импульсом, то при ее высвечивании произойдет заселение резонансного состояния $2^{(1)}$, и возбудятся квантовые биения $2^{(1)} \leftrightarrow 2^{(2)}$ с соответствующей частотой ω . При достаточно коротком импульсе возбуждения и частоте биений $\omega \ll \omega_{32}^{(1)}$ этот процесс квантовых биений в ансамбле возбужденных молекул будет в достаточно высокой степени когерентным. В свою очередь, высвечивание состояния $2^{(2)}$ второго изомера приведет к заселению его основного состояния $1^{(1)}$, и возникнут квантовые биения $1^{(2)} \leftrightarrow 1^{(3)}$ с частотой ω' в системе основных состояний изомеров 2 и 3. При выполнении условий $\omega' \ll \omega_{21}^{(2)}$ и $\omega' \ll \omega$ колебательные переходы между основными состояниями изомерных форм 2 и 3 будут синхронизованы в ансамбле молекул. Изменение во времени заселенностей состояний в такой системе будет иметь вид, приведенный на рис. 12 и характеризующийся быстрым (за время порядка ω'^{-1}) выходом на «стационарный режим» – нулевые заселенности возбужденных состояний, постоянная заселенность основного состояния изомера 1 и периодический переход определенной доли молекул между изомерными формами 2 и 3 (в их основных состояниях). Тем самым воспроизводится и экспериментальный факт 7.

Таким образом, проведенный анализ показал, что рассмотренная теоретическая модель процесса колебательных изомер-изомерных превращений описывает перечисленные выше наблюдаемые экспериментально закономерности. Это свидетельствует о ее работоспособности и указывает на целесообразность поиска систем, в которых могут происхо-

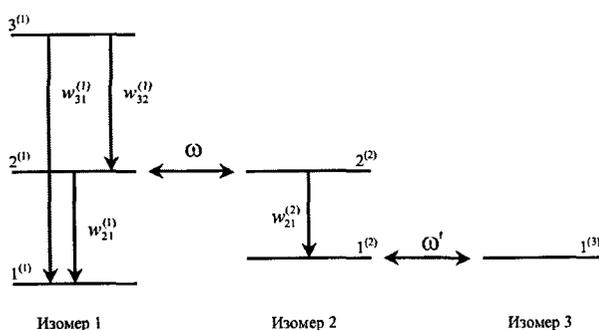


Рис. 11. Схема расположения уровней и переходов между ними для модели трех взаимодействующих изомеров

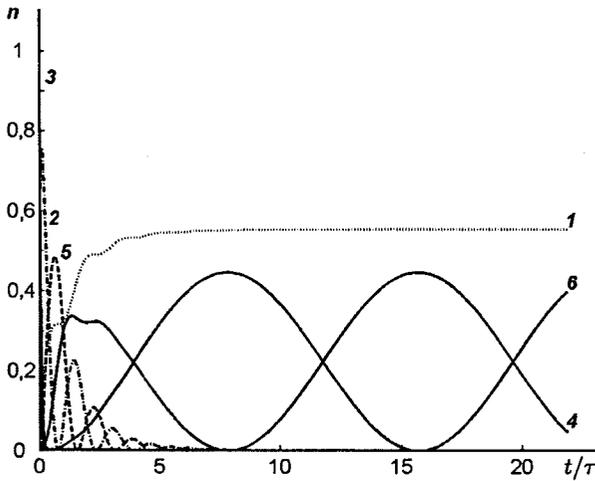


Рис. 12. Изменения во времени заселенностей $n_1^{(1)}$ (1), $n_2^{(1)}$ (2), $n_3^{(1)}$ (3), $n_1^{(2)}$ (4), $n_2^{(2)}$ (5) и $n_1^{(3)}$ (6) состояний модели трех взаимодействующих изомеров (см. рис. 11). Частоты биений и вероятности переходов приняты равными (в единицах τ^{-1} ; τ – некоторая характерная для системы единица времени): $\omega = 2$, $\omega' = 0.2$, $w_{31}^{(1)} = w_{21}^{(1)} = w_{21}^{(2)} = 1$, $w_{32}^{(1)} = 20$

дить периодические спектральные изменения как результат синхронизированных периодических безызлучательных переходов между резонирующими состояниями и квантовых систем разной структуры.

Описанный выше процесс, приводящий при соответствующей постановке эксперимента к периодическому эффекту, отнюдь не единственный. Рассмотрим другой случай, отвечающий переходам между уровнями, показанными на рис. 13.

Будем считать, что система подвергается непрерывному монохроматическому световому воздействию с частотой, отвечающей переходу с нулевого уровня на уровень 2. В результате будет происходить его заселение. Одновременно будет идти и процесс разгрузки за счет спонтанного излучения. Предположим, что между уровнями 4 и нулевым возможен «косой» переход. Это обеспечивает обратную связь. Не составляет труда записать, воспользовавшись, на-

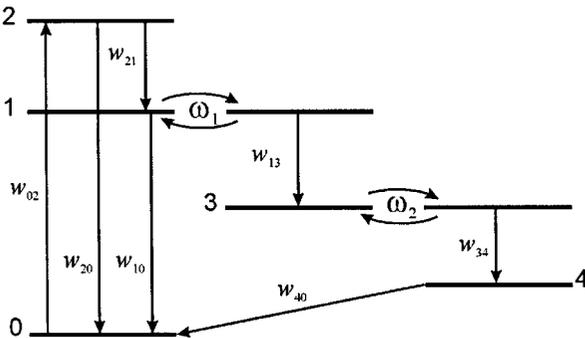


Рис. 13. Схема расположения уровней и переходов между ними для модели молекулярной системы «с обратной связью»

пример, моделью единого уровня для пары резонирующих состояний изомеров, подходящую систему кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dn_0}{dt} &= -w_{02}n_0 + w_{20}n_2 + w_{40}n_4 + w_{10}\cos^2\omega_1t n_1, \\ \frac{dn_1}{dt} &= w_{21}\cos^2\omega_1t n_2 - w_{10}\cos^2\omega_1t n_1 - \\ &\quad - w_{13}\sin^2\omega_1t \cos^2\omega_2t n_1, \\ \frac{dn_2}{dt} &= w_{02}n_0 - w_{20}n_2 - w_{21}\cos^2\omega_1t n_2, \\ \frac{dn_3}{dt} &= w_{13}\sin^2\omega_1t \cos^2\omega_2t n_1 - w_{34}\sin^2\omega_2t n_3, \\ \frac{dn_4}{dt} &= w_{34}\sin^2\omega_2t n_3 - \alpha_{40}n_4, \end{aligned}$$

в которой предусматриваются превращения изомера 1 в изомер 2 и далее в 3. Решая эту систему уравнений, обнаружим, что, во-первых, возникает равновесие, а во-вторых, получается периодическая незатухающая модуляция заселенностей уровней. Пример показан на рис. 14.

Анализ полученных результатов приводит к выводу, что для появления периодичности в процессах молекулярных превращений и их спектральных отображениях необходима периодическая зависимость вероятностей переходов от времени. Эта особенность как раз и обеспечивается эффектом квантовых биений при резонансных безызлучательных превращениях. Если резонирующие уровни не основные, то для получения стационарной (незатухающей во времени) периодической картины необходима обратная связь.

Следует важный вывод, что эффект периодичности может возникать при разных условиях эксперимента. Для проявления эффекта нужен резонанс между состояниями, отвечающими основным уровням энергии. Это довольно редкая ситуация. При посто-

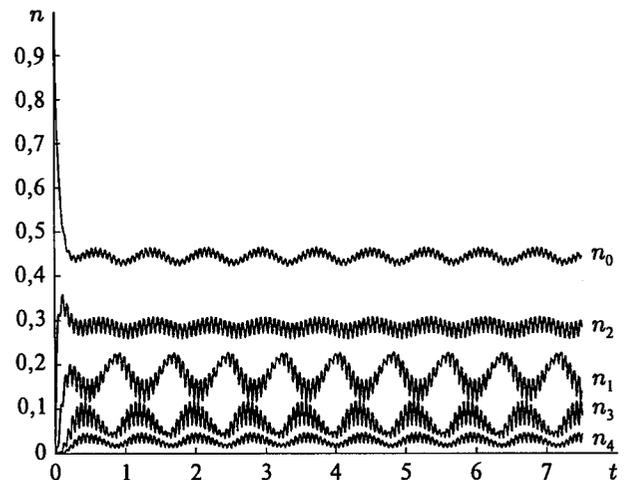


Рис. 14. Пример зависимости заселенностей уровней от времени для модели молекулярной системы «с обратной связью» (см. рис. 13)

янным внешнем воздействии эффект может наблюдаться и при резонансе возбужденных уровней; частота и глубина периодической модуляции зависит от соотношения величин вероятностей оптических переходов и частот квантовых биений состояний.

5.2. Простая модель эффекта редупликации как следствие первых принципов

Явление редупликации (репликации), заключающееся в точном самокопировании молекулярного объекта путем направленной организации и преобразования компонентов окружающей среды, вызвало самое пристальное внимание после осознания того, что это явление определяет сам феномен жизни. Стадии самовоспроизведения достаточно хорошо изучены для важнейших случаев репликации ДНК и РНК (см., например, (Корнберг, 1977)). Интересно, тем не менее, попытаться на основе первых принципов общей физической теории молекулярных превращений построить простую модель этого явления, позволяющую установить независимые от конкретного молекулярного объекта условия, обеспечивающие процесс самовоспроизведения. Это может дать ответ на принципиальные вопросы:

- Действительно ли репликации ДНК – совершенно уникальный процесс, возможный только для соответствующей системы, или он допустим и в других случаях?
- Можно ли свести описания различных стадий всего процесса к простейшим реакциям, и хотя бы количественно оценить вероятности каждого шага в их общей последовательности с целью сформировать систему уравнений, позволяющую моделировать развитие процесса во времени и производить компьютерные эксперименты?

Этому посвящен настоящий раздел. Будем опираться на общие положения физической теории молекулярных превращений (Грибов, Баранов, 2006).

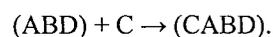
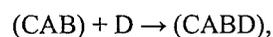
Рассмотрим самый простой случай, при котором первоначально в некоторой области пространства существует всего четыре молекулярных объекта А, В, С, D. Как увидим ниже, это совершенно не снижает общности выводов. Примем, что суммарный атомный состав А и В равен составу С и D. Введем ограничение, согласно которому объекты А и В могут вступить в реакцию присоединения (синтеза) $A + B \rightarrow (AB)$, а остальные подобные реакции невозможны, т. е. $C + D \nrightarrow (CD)$, $A + C \nrightarrow (AC)$; $A + D \nrightarrow (AD)$, $B + C \nrightarrow (BC)$ и $B + D \nrightarrow (BD)$. Это вполне естественные ограничения, никаким физическим и химическим взглядам не противоречащие.

При тесном контакте объектов А и В может произойти такая перестановка составляющих их атомов, при которой ослабляются одни и возникают другие прочные химические связи. В результате образуется

устойчивая частица (AB) со структурой – не простой суммой структур А и В. В этом и заключается смысл реакции присоединения. Рассмотренная выше теория позволяет количественно оценить вероятность такого превращения для конкретных молекул.

Теперь будем считать, что в объекте (AB), не тождественном, как уже упоминалось, по структуре простой сумме А и В, но имеющем такой же общий атомный состав, появляются два разделенных в пространстве и действующих независимо друг от друга локальных реакционных центра, таких что к одному из них может присоединиться только группа С, а к другому – группа D. Сохраним для этих центров обозначения А и В. Снова ничего уникального в таком предположении нет.

Тогда допустимы реакции $(AB) + C \rightarrow (CAB)$ и $(AB) + D \rightarrow (ABD)$. При каждом варианте остается свободным либо центр В, либо центр А. Тогда вполне вероятны следующие шаги:

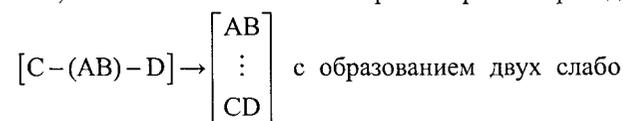


В любом случае получается структура одного и того же вида.

Будем теперь считать, что объекты А, В, С и D достаточно сложны. Тогда в результате реакций присоединения, всегда происходящих только в локальных центрах при минимальной перестройке остальных частей молекул, образуются структуры, которые можно обозначить как $(C-(AB)-D)$, причем группы С и D не тождественны исходным объектам. Вероятности описанных выше превращений также могут быть количественно оценены.

Теперь учтем, что сложный объект суммарного атомного состава А, В, С и D, равный по условию удвоенному составу А и В, допускает существование громадного (до миллионов) числа структурных изомеров. Становятся возможными безэнергетические туннельные переходы, в результате одна изомерная структура с определенной вероятностью может спонтанно преобразоваться в другую. Цепочка таких мономолекулярных реакций при определенных условиях может привести к появлению структуры, значительно отличающейся от исходной. Этот вопрос подробно рассмотрен в монографии (Грибов, Баранов, 2006).

Если, далее, реакционные центры, в которых происходят присоединения групп С и D, не слишком удалены друг от друга, а сами объекты С и D крупные, то вполне возможен изомер-изомерный переход



связанных группировок (AB) и (CD) одинакового атомного состава. На следующем этапе происходит

разрыв слабой связи и изомер-изомерные превращения объекта (CD) в объект (AB).

Весь процесс от исходного состояния до конечного заключается в преобразовании: $A + B + C + D \rightarrow (AB) + C + D \rightarrow 2(AB)$.

Нарастание числа структур (AB) подчиняется простой прогрессии $N_{(AB)} = \sum_{k=1}^n 2^{k-1}$, а убывание пар

C и D – прогрессии $N_{(C+D)} = N_0 - N_{(AB)} = N_0 - \sum_{k=1}^n 2^{k-1}$.

Процесс репликации закончится, когда будет исчерпан весь «строительный материал» (C + D).

Для продолжения репликации и, следовательно, передачи наследственной информации необходимо либо пополнить запас объектов C и D за счет внешнего источника, либо принять возможность, пусть и с малой вероятностью, реакции разложения (AB) $\rightarrow C + D$. Это вполне вероятно, поскольку атомный состав объекта (AB) тождественен суммарному составу объектов C и D. В результате найдем, что для длительного существования эффекта самовоспроизведения в достаточно замкнутой системе необходимо, чтобы процесс передачи генетической информации сопровождался процессом «умирания» воспроизводимых структур. Это приводит к появлению обратной связи. Разрушение структуры (AB) может идти по двум путям: в результате столкновительных воздействий и спонтанно, путем туннелирования. Второй путь требует, чтобы объект (AB) находился, хотя и в устойчивом, но возбужденном состоянии. Это означает, что система (AB) должна иметь конечное время жизни. Это опять-таки согласуется с общими представлениями о том, что сложная молекула может находиться в состояниях, отвечающих энергиям разнообразных изомерных форм, и с определенной вероятностью может переходить из одной формы в другую, постепенно теряя энергию вплоть до достижения абсолютного минимума.

Введенное условие, декларирующее дополнтельность жизни и смерти как базу, обеспечивающую само существование биосферы, согласуется со всеми реально наблюдаемыми фактами функционирования устойчивых биосистем.

Сказанное выше о различных стадиях и закономерностях репликации подразумевает введение значений вероятностей безэнергетических (туннельных) переходов и переходов с изменением энергии, т. е. между соответствующими уровнями. Ясно, что эффективный процесс самовоспроизведения реализуется только при сбалансированности вероятностей всех стадий. Изучение этого вопроса возможно с помощью компьютерных экспериментов, для чего надо сформулировать соответствующую систему уравнений.

Запишем весь сложный многостадийный процесс в терминах булевой алгебры как цепочку импликации:

$$(AB \bullet C \bullet D) \rightarrow [(CAB \bullet D) \neq (ABD \bullet C)] \rightarrow \\ \rightarrow (CABD) \rightarrow (AB \bullet AB) \rightarrow (AB \bullet C \bullet D).$$

Знак «•» означает конъюнкцию (логическое умножение), т. е. обязательное одновременное присутствие двух или более объектов, а знак «≠» – разделительную дизъюнкцию: есть либо один объект, либо другой, но не оба вместе.

Если приписать каждому элементу цепочки импликаций конкретный, описанный выше физический смысл и ввести заселенности состояний, то можно составить адекватную цепочке систему дифференциальных уравнений:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\alpha_{12}n_1 + \alpha_{41}n_4, \\ \frac{dn_2}{dt} = \alpha_{12}n_1 - \alpha_{23}n_2, \\ \frac{dn_3}{dt} = \alpha_{23}n_2 - \alpha_{34}n_3, \\ \frac{dn_4}{dt} = \alpha_{34}n_3 - \alpha_{41}n_4.$$

Здесь $n_1 = n_1(AB \bullet C \bullet D)$, $n_2 = n_2([(CAB \bullet D) \neq (ABD \bullet C)])$, $n_3 = n_3(CABD)$ и $n_4 = n_4(AB \bullet AB)$ – заселенности соответствующих стадий. Символами α_{ij} обозначены вероятности превращений. Для простоты считаем, что все $\alpha_{ij} = \text{const}$ и реакции необратимы. Последнее не меняет общего вывода. Решая эту систему уравнений при $n_1(0) = 1$, $n_2(0) = 0$ и т. д., найдем, что вне зависимости от величин α_{ij} конечные качественные результаты будут одними и теми же.

Если исключить последнюю стадию $(AB \bullet AB) \rightarrow (AB \bullet C \bullet D)$, то начальный объект полностью перейдет в объект $(AB \bullet AB)$ и процесс передачи генетической информации, или самовоспроизведения, сразу же прекратится. Равновесие, т. е. выход кривых $n_1 = n_1(t)$ и $n_4 = n_4(t)$ на плато и, следовательно, баланс удвоения структур (AB) и разрушения одной из них, наступает только при наличии последней стадии. Это и обеспечивает передачу информации о структуре AB вперед во времени, т. е. действие генетического кода. Примеры кинетических кривых показаны на рис. 15 и 16.

Выше мы приняли, что $\alpha_{ij} = \text{const}$. Это означает, что мы полностью проигнорировали кинетику собственно реакции. Учтем ее, используя теорию молекулярных превращений, изложенную в книге (Грибов, Баранов, 2006).

Напомним, что согласно общим принципам квантовой механики при наличии связи между двумя достаточно стабильными подсистемами (в данном случае исходный объект и продукт реакции) при резо-

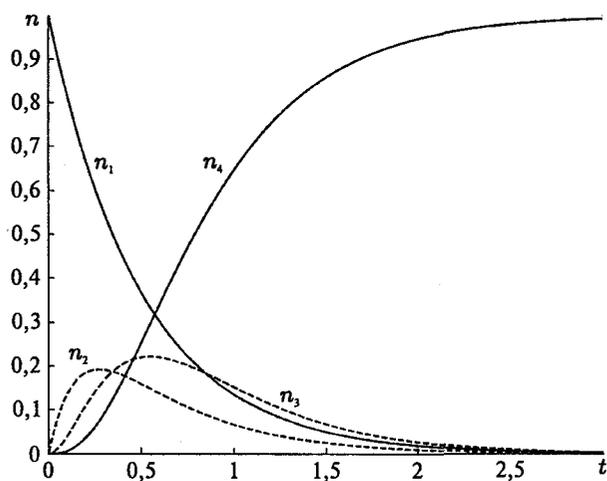


Рис. 15. Зависимость заселенностей состояний от времени (кинетика редупликации) при $\alpha_{41} = 0$, т.е. при исключении «эффекта смерти»

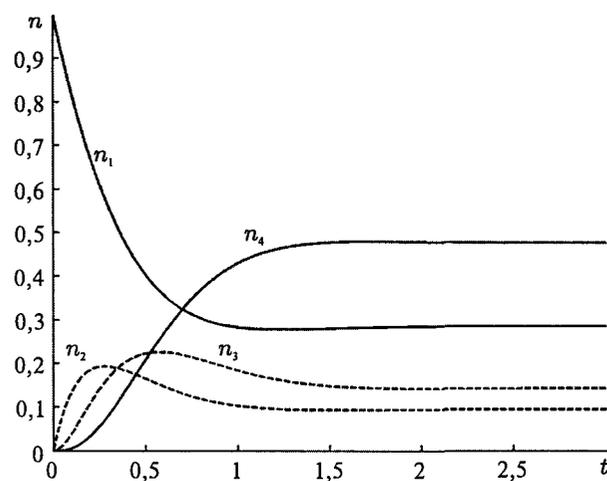


Рис. 16. Появление режима насыщения (динамического равновесия) при $\alpha_{41} \neq 0$ ($\alpha_{12} = 2,0$; $\alpha_{23} = 6,0$; $\alpha_{34} = 4,0$; $\alpha_{41} = 1,2$)

нансе уровней энергии подсистем, а это необходимо для самого эффекта перехода из одного состояния в другое, возникают квантовые биения. В результате квадрат волновой функции, объединяющей комбинирующие подсистемы, будет иметь вид: $|\psi(t)|^2 = |\psi_1|^2 \cos^2 \omega t + |\psi_2|^2 \sin^2 \omega t$ (с учетом направленности процесса), где ψ_1 и ψ_2 – стационарные функции состояний подсистем. Объединенная система периодически переходит из состояния, отвечающего одной подсистеме, в состояние другой. Здесь считается, что при $t=0$ $|\psi(0)|^2 = |\psi_1|^2$, т.е. переход совершается от первой подсистемы ко второй.

Принимая это во внимание, изменим записанную выше систему уравнений, введя общие для пар комбинирующих подсистем резонансные уровни

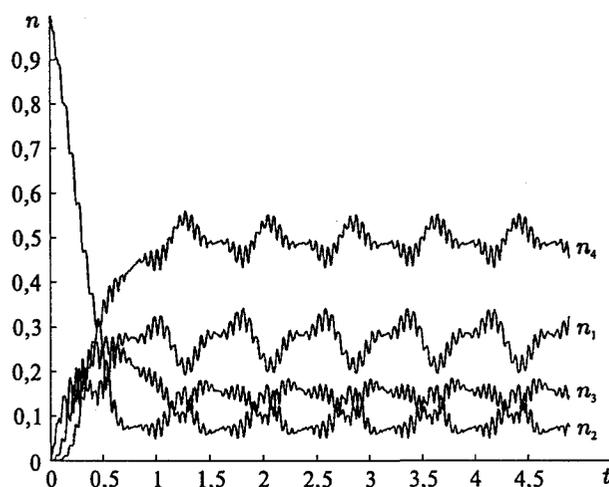


Рис. 17. Изменение кинетики редупликации при учете квантовых биений. Значения коэффициентов α_{ij} те же, что и при расчетах, показанных на рис. 16

энергии с соответствующими волновыми функциями, учитывающими квантовые биения (см. главу 8 в (Грибов, Баранов, 2006)). Это не приведет к исчезновению эффекта баланса, но в областях выхода на плато получим периодические модуляции сохраняющихся в среднем значений заселенностей (см. рис. 17).

Выше не конкретизировались молекулярные структуры. Поэтому все рассуждения вполне годятся для анализа любых многостадийных процессов, связанных с взаимодействием и превращениями объектов на каждой стадии. Постулируется, в сущности, одно: на каждом элементарном акте передача энергии от одной подсистемы к другой имеет резонансный характер, всегда связанный с осцилляциями. Напомним, что именно в процессе резонанса можно даже при очень слабой связи между подсистемами полностью передать энергию (в квантовой механике заселенности) одной подсистемы другой. Силой связи определяется время такой передачи, но не окончательный результат.

Это, на наш взгляд, чрезвычайно важный результат, прямо указывающий на возможность, и даже необходимость, появления эффекта периодического ритма в самоподдерживающихся биологических процессах.

Проведенный анализ позволяет сделать следующие важные выводы.

Редупликация оказывается не уникальным процессом, хотя из-за многоступенчатости она достаточно маловероятна, особенно для сложных структур.

Взаимосвязанные ограничения, необходимые для появления эффекта редупликации, приводят к жесткой детерминированности.

Прямым следствием учета эффекта квантовых биений состояний является появление ритмического динамического равновесия.

6. Влияние внешних периодических воздействий на химические процессы

Никакая мало-мальски сложная система не может функционировать согласованно и в этом смысле составлять некоторое целое, если между отдельными компонентами этой системы нет обмена информацией, причем средства такой информационной связи должны обладать достаточно высокой избирательностью. В молекулярных объектах вплоть до так называемых биологических нет ни проводных линий передач, ни источников полей и антенн для приема электромагнитных сигналов, и вообще ничего такого, что входит в конструкцию, например, компьютера. Конечно, наблюдаются электрические сигналы, связанные с деятельностью организма, но всё же есть основания полагать, что это отражение деятельности организма, а не управляющая этой деятельностью причина.

Несомненным представляется вывод, что базовую роль играют химические процессы, причем и передача информации в сложных системах также связана с этими процессами. Если теперь вспомнить сказанное выше о резонансе, то напрашивается вывод о том, что важнейшими должны быть такие химические процессы, которые сопровождаются появлением устойчивых колебаний.

Вполне естественно предположить, что определяющий сам факт жизни процесс редупликации также должен сопровождаться автоколебаниями около положения устойчивого динамического равновесия. Если процесс многоступенчатый, то в результате наложений многих колебаний, отвечающих отдельным стадиям процесса, вполне могут появиться низкочастотные колебания.

Такие низкочастотные колебательные процессы, совершающиеся в одной сложной биологической микросистеме, могут передать сигнал (энергию) в другую и тем самым синхронизировать протекающие в них процессы.

Теперь обратимся к еще одному вопросу. Речь идет о возможности влияния на выход продукта реакций периодического внешнего воздействия. Получается, что, например, суточный солнечный ритм может воздействовать на биологические процессы, не просто ускоряя или замедляя реакции, что очевидно, но и, а это уже неожиданно, меняя среднюю величину выхода продукта. Существенным оказывается периодическое (колебательное) воздействие на химически превращающуюся молекулярную систему с внутренне присущими ей колебательными свойствами, приводящее к возникновению в системе эффекта параметрического резонанса с его характерными, хорошо известными в физике, закономерностями (частотными, фазовыми, амплитудными и пр.).

Рассмотрим этот вопрос на примере периодического нагревания и охлаждения молекулярной системы.

В рамках развиваемой теории для описания температурно-индуцированных превращений была предложена модель, включающая в себя в явном виде процессы температурной релаксации, заключающиеся в безызлучательных переходах молекул между уровнями энергии вследствие межмолекулярных взаимодействий (Баранов, Грибов, 2004). В модели учитывается, что этим переходам, по аналогии с оптическими, можно приписать вероятности, приводящие к правильному, больцмановскому распределению. Величины модельных вероятностей тепловых переходов полностью детерминированы системой энергетических уровней молекулы и постоянной времени установления равновесного распределения τ , определяемой экспериментально. Эти величины легко могут быть вычислены.

Корректность модели и возможность ее использования для моделирования рассматриваемых процессов молекулярных превращений следуют из того, что данная модель адекватно отражает наблюдаемые на опыте закономерности. Отметим, например, такие как отвечающее эксперименту распределение молекул по уровням после протекания реакции; правильные конечные количества молекул в разных структурных формах; зависимость предсказываемых в теории констант скорости реакции от температуры (описываемая законом Аррениуса в очень широком диапазоне температур); непостоянство константы скорости реакции во времени; временная зависимость заселенностей уровней (количеств образующегося вещества), при определенных условиях очень хорошо коррелирующая с известным эффектом проявления периода индукции реакции, и др. (Баранов, Грибов, 2004).

Будем рассматривать медленные реакции, протекающие за часы, дни и т. д. Такие реакции хорошо известны в химии (например, реакции самопроизвольного распада сложных соединений (Martin et al., 2002)) и, как нам представляется, играют значительную роль в биохимических процессах. Для них характерно, что время установления теплового равновесия (время тепловой релаксации) τ существенно, на порядки величин, меньше времени Δt , определяющего вероятность безызлучательного перехода при реакции. Это позволяет с помощью вариации температуры системы в ходе самой реакции за времена, значительно меньшие Δt , влиять на кинетику процесса и выход продукта реакции.

Без ограничения общности в качестве примера рассмотрим влияние периодических изменений температуры системы на ход реакции изомеризации. Как было показано (Грибов, Баранов, 2006), элементарные акты более сложных реакций можно описать на основе тех же моделей.

Будем полагать, что молекулярная модель включает в себя три изомерные формы молекулы, между которыми возможны безызлучательные переходы (изомерные превращения) из-за резонанса возбужденных состояний. Ограничимся семиуровневой схемой состояний трехизомерной молекулярной системы (см. рис. 18), поскольку увеличение числа учитываемых в модели состояний не меняет качественно получающиеся результаты, но делает их менее наглядными. Примем значения уровней энергии равными, для примера, $\Delta E_{21} = 2\Delta E_{43} = 1,5\Delta E_{53} = 6\Delta E_{76}$, а вероятности тепловых переходов w^T отвечающими данной системе уровней и величине параметра τ (Баранов, Грибов, 2004). Частоты квантовых биений в системе резонирующих уровней энергии подсистем, между которыми происходит безызлучательный переход, будем считать одинаковыми $\omega_1 = \omega_2 \equiv \omega$ и отвечающими условию медленности реакции ($\omega \ll \tau^{-1}$) (Баранов, Грибов, 2004).

Предположим, что в начальный момент времени ($t = 0$) молекулы находились в изомерной форме 1 ($n_1 = 1, n_2 = n_3 = 0$) с заселенностями энергетических состояний E_1 и E_2 этого изомера, отвечающими больцмановскому распределению при данной температуре. Кинетические кривые изомерных превращений при постоянной температуре ($T_0 = 0,32\Delta E_{21}/k_B, k_B$ – постоянная Больцмана) показаны на рис. 19. Характерно, что в стационарном состоянии ($t > 2 \times 10^2 \tau$) наблюдаются осцилляции количеств изомеров 1, 2 и 3 около их средних во времени значений ($\bar{n}_1 = 0,64, \bar{n}_2 = 0,26$ и $\bar{n}_3 = 0,1$), которые соответствуют тепловому (больцмановскому) распределению для заданной системы уровней (рис. 18) и температуры T_0 . Частота осцилляций равна частоте квантовых биений резонирующих состояний (в данном модельном примере $\omega = 10^{-2} \tau^{-1}$),

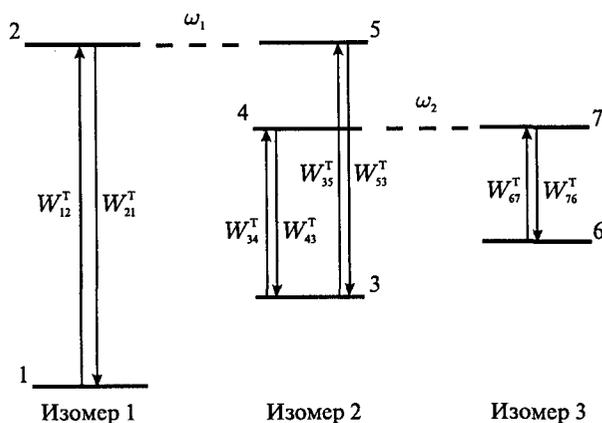


Рис. 18. Схема уровней и тепловых переходов трехизомерной молекулярной модели

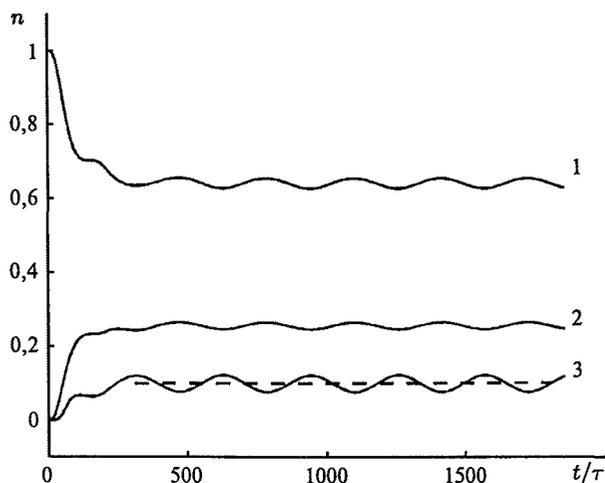


Рис. 19. Временные зависимости суммарных заселенностей состояний изомеров 1 (1), 2 (2) и 3 (3) при постоянной температуре T_0 ; штриховой линией показан участок при больших t усредненной по периоду биений кинетической кривой $\bar{n}_3(t)$

а амплитуда определяется величиной заселенности этих состояний.

В условиях ансамбля большого числа молекул квантовые биения резонирующих состояний отдельных молекул не будут когерентными, т. е. они не синхронизованы по фазе, если не осуществляются специальные условия, приводящие к такой синхронизации, как, например, при хорошо известных в химии колебательных реакциях (Жаботинский, 1987; Гарел, Гарел, 1986; Грибов, Баранов, 2005). Поэтому будут наблюдаться усредненные по периоду биений (осцилляций) значения заселенностей, которые легко получить, например, вводя аппаратную функцию регистрирующего прибора (Баранов, Грибов, 2004). На рис. 19 в качестве примера штриховой линией показан участок при больших t соответствующей кинетической кривой $\bar{n}_3(t)$ для усредненной таким образом заселенности изомера 3.

Периодические изменения температуры около среднего значения T_0 , например по гармоническому закону $T = T_0 \left[(1 - \delta T) + 2\delta T \sin^2(\omega_T t + \varphi_T) \right]$ с частотой ω_T и амплитудой ΔT (относительная амплитуда – $\delta T = \Delta T/T_0$), приводят к существенным изменениям в кинетических кривых по сравнению со случаем постоянной температуры: изменяется форма осцилляций (рис. 20 а), она зависит от начальной фазы φ_T (ср. рис. 20 а и 20 б) и при высоких по сравнению с ω частотах температурных осцилляций ($\omega_T \gg \omega$) носит характер модуляции низкочастотных колебаний заселенности высокочастотными (см. рис. 20 в).

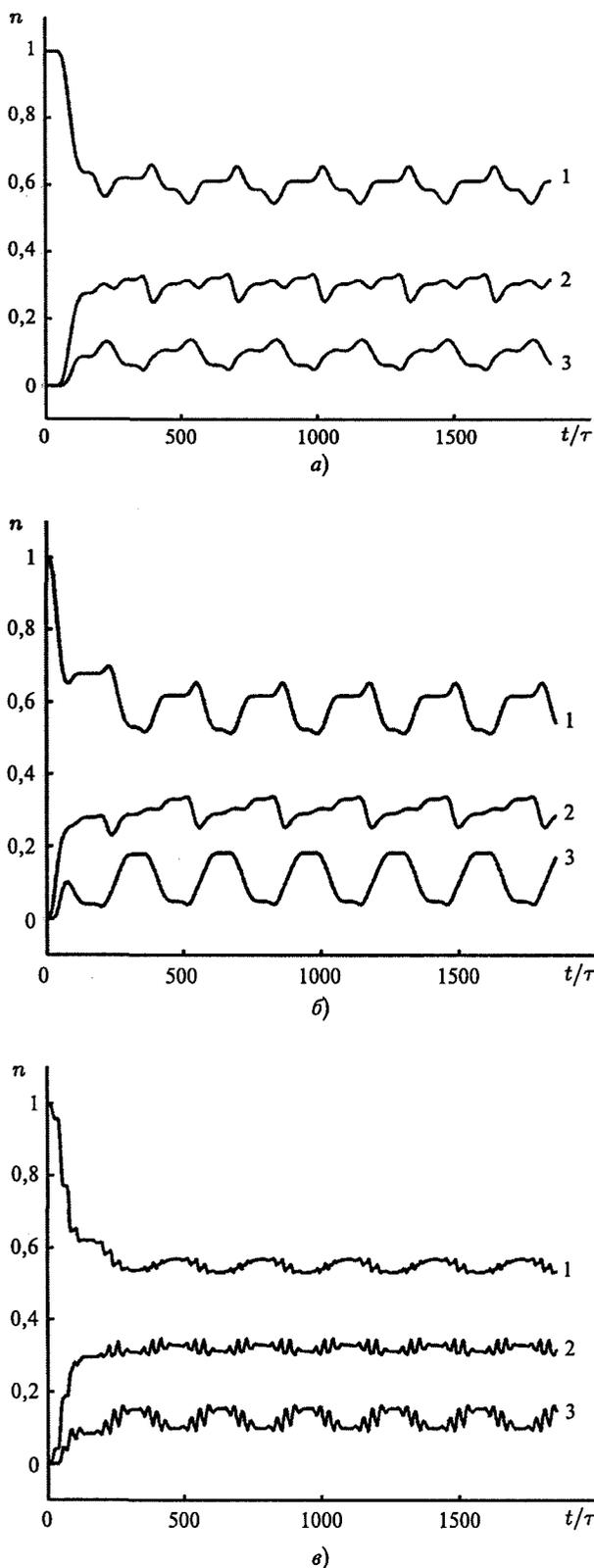


Рис. 20. Временные зависимости суммарных заселенностей состояний изомеров 1 (1), 2 (2) и 3 (3) при температуре, периодически изменяющейся с частотой ω_T и амплитудой $\delta T = \Delta T/T_0 = 0,8$: а — $\omega_T = \omega$, $\varphi_T = 0,5\pi$; б — $\omega_T = \omega$, $\varphi_T = 0$; в — $\omega_T = 10\omega$, $\varphi_T = 0,5\pi$

Наиболее существенный результат периодического изменения температуры системы по сравнению со случаем постоянной T_0 заключается в получении выигрыша в количестве продукта реакции, т. е. наименее устойчивых молекулярных структур (в данном случае изомеров 2 и 3) за счет уменьшения количества наиболее устойчивой исходной (изомер 1). Увеличение выхода продукта реакции растет с ростом амплитуды осцилляций температуры и может достигать десятков процента (см., например, рис. 21).

Сам по себе обнаруженный в результате модельных расчетов факт повышения, причем весьма значительного при определенных соотношениях величин параметров молекулярной системы и внешнего воздействия, эффективности реакционного процесса при периодических температурных изменениях уже может иметь важное значение для биологически активных систем, поскольку явно указывает на возможную роль наблюдающихся в природе периодических изменений (температурных, световых и др.) как стимулирующих биохимические процессы. Не останавливаясь подробно на влиянии оптических возбуждений, заметим, что периодические световые воздействия на изомеризующуюся систему на молекулярном уровне во многом подобны тепловым и будут приводить к аналогичным результатам.

Однако есть и другие особенности поведения многоизомерной молекулярной системы при периодических температурных изменениях, обусловленные «взаимодействием» таких воздействий с внутренне присущими молекулярной системе колебательными процессами.

Во-первых, обратим внимание на то, что количество продукта (изомера 1, например) реакции изомеризации зависит от фазы ϕ_T температурных осцилляций. Пример такой зависимости приведен на рис. 22.

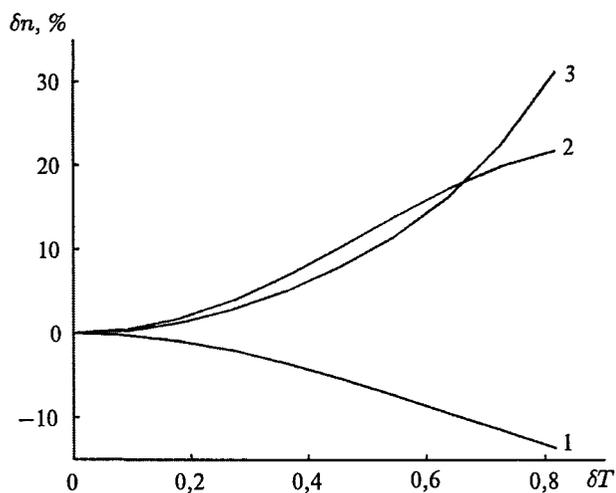


Рис. 21. Зависимость относительного изменения усредненных по времени суммарных заселенностей состояний изомеров 1 (1), 2 (2) и 3 (3) $\delta n = \bar{n}(\Delta T)/\bar{n}(T_0)$ от величины амплитуды осцилляций температуры $\delta T = \Delta T/T_0$

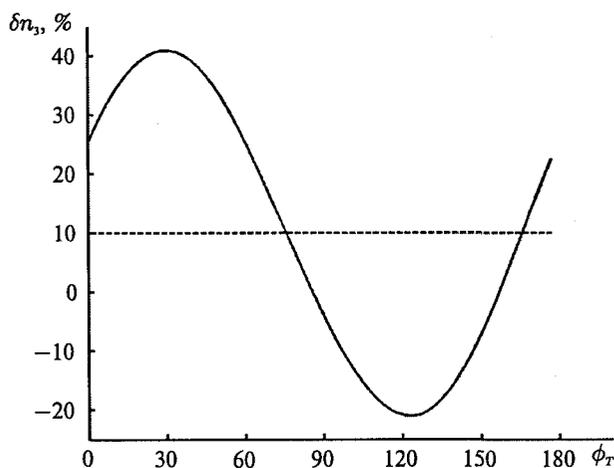


Рис. 22. Зависимость относительного увеличения количества изомера 3 при периодическом изменении температуры δn_3 по сравнению со случаем $T = T_0 = \text{const}$ от фазы ϕ_T температурных осцилляций ($\omega_T = 1,8\omega$, $\Delta T/T_0 = 0,8$). Среднее по фазе значение $\delta \bar{n}_3$ показано штриховой линией

Хотя в некогерентном (по квантовым биениям) молекулярном ансамбле, как мы уже отмечали выше, фазовые зависимости будут «сглаживаться», и наблюдаемыми будут средние значения характеристик системы, но скрытые осцилляции могут приводить к своеобразному «естественному отбору», к самосогласованию, и дать существенное увеличение продукта реакции для тех молекул из всего ансамбля, у которых фазовое соотношение внутренних колебательных процессов (квантовых биений) с внешним периодическим воздействием отвечает определенным оптимальным значениям. Основанием для такого предположения служит и то, что, например, в процессе редупликации сохраняются фазовые характеристики колебательных процессов микросистем (Грибов, 2006).

Синхронизация внутримолекулярных колебательных процессов в ансамбле молекул вследствие преимущественного накопления продуктов биохимических реакций с определенной фазой приведет, с одной стороны, к возникновению общего для всего ансамбля молекул ритма, а с другой – к высокой чувствительности биохимического поведения такого ансамбля к внешнему периодическому воздействию, прежде всего к изменениям его характеристик. Поскольку система «самонастраивающаяся», то изменения некоторых характеристик внешнего периодического воздействия (в частности, фазы; природный аналог – смена часовых поясов) приведет к перестройке системы на новый ритм за время, равное постоянной времени самофазировки молекулярного ансамбля.

Во-вторых, обратим внимание на частотную зависимость процесса изомеризации (рис. 23).

Она носит ярко выраженный резонансный характер (аналогичный явлению параметрического ре-

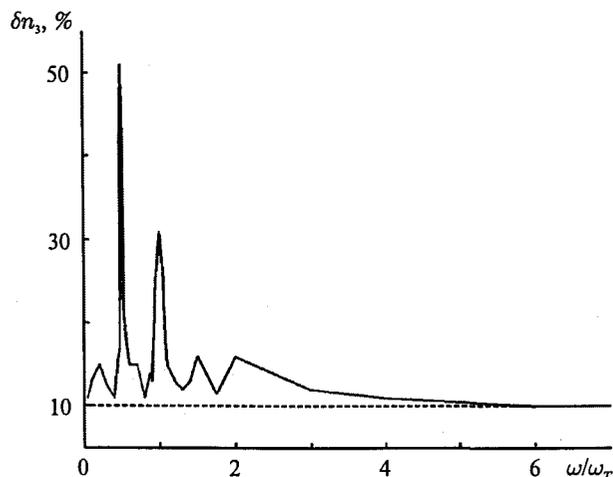


Рис. 23. Зависимость относительного увеличения количества изомера 3 δn_3 при периодическом изменении температуры по сравнению со случаем $T = T_0 = \text{const}$ от соотношения частот температурных осцилляций ω_T и квантовых биений ω при оптимальных значениях фазы ϕ_T ($\Delta T/T_0 = 0,8$). Среднее по фазе значение $\delta \bar{n}_3$ показано штриховой линией

зонанса в физике), что приводит к высокой степени избирательности реагирования молекулярной системы на периодические воздействия по их частоте. С другой стороны, при заданной частоте внешнего воздействия (в рассматриваемом примере – теплового) в сложном молекулярном ансамбле наиболее эффективно будут проходить те реакционные процессы и для тех молекул, частотные характеристики которых отвечают вполне определенному и небольшому набору частот (так называемые основные тона и обертона). Это означает, что поведение молекулярного ансамбля, в смысле возможных химических превращений и накопления соответствующих продуктов, будет управляемо таким периодическим (тепловым или иным в общем случае) воздействием, а отмеченные выше возникающие в нем ритмы будут отвечать по частотам этому воздействию. Такие резонансные свойства могут послужить причиной, определяющей «направление эволюции» молекулярной системы при заданных внешних условиях с периодически изменяющимися характеристиками.

Можно предположить, что периодические изменения характеристик внешних воздействий могут выступать как факторы, способные влиять на «направление эволюции» биомолекулярной системы.

7. Заключение

Итак, мы рассмотрели довольно большой набор специфических свойств молекулярных объектов. Хорошо видно, что многие особенности поведения еще слабо связанных между собой молекул очень

близки к тем, которые наблюдаются на более высоких стадиях организации материи. Можно ожидать, что в более крупных образованиях проявляются, конечно с усложнением цепочек превращений, многие закономерности поведения значительно более простых соединений.

Все рассмотрение при этом базировалось на весьма общих фундаментальных положениях физики. Отсюда не следует, конечно, что этим можно ограничиться – при усложнении модели необходимо вводить дополнительную информацию, новые понятия, не входящие в первые принципы. Например, ни классическая, ни квантовая физические теории сейчас не могут предсказать геометрические структуры молекул, если задан только атомный состав – нужно доопределить задачу, используя эмпирические и другие данные.

Тем не менее сама идея эволюции базируется на постулате непрерывности, а при таких условиях важнейшие признаки простой системы могут отразиться на системе несравненно более сложной. Хорошо известны, например, болезни, полностью связанные с нарушениями уже на генетическом уровне. Именно поэтому проведенный в статье анализ некоторых общих свойств молекулярного мира не представляется нам излишним.

Литература

- Баранов В. И., Грибов Л. А.* (2004) Моделирование кинетики внутримолекулярных процессов температурной изомеризации // Журн. физ. химии. Т. 78. № 12. С. 2180–2187.
- Белоусов Б. П.* (1959) Периодически действующая реакция и ее механизм // Сборник рефератов по радиационной медицине за 1958 г. / Под ред. А. В. Лебединского. М.: Медгиз. С. 145–147.
- Галимов Э. М.* (2001) Феномен жизни: между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М.: URSS. 256 с.
- Гарел Д., Гарел О.* (1986) Колебательные химические реакции. М.: Мир. 152 с.
- Грибов Л. А.* (2006) Простая модель эффекта редупликации как следствие первых принципов // Биофизика. Т. 51. № 4. С. 761–764.
- Грибов Л. А., Баранов В. И.* (2005) Низкочастотные периодические процессы в спектроскопических и химических превращениях // Журн. прикл. спектр. Т. 72. № 3. С. 325–329.
- Грибов Л. А., Баранов В. И.* (2006) Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. М.: КомКнига/URSS. 480 с.
- Жаботинский А. М.* (1974) Концентрационные автоколебания. М.: Наука. 178 с.
- Жаботинский А. М.* (1987) Колебания и волны в гомогенных химических системах // Физическая химия. Современные проблемы. 1987: Ежегодник / Под ред. акад. Я. М. Колотыркина. М.: Химия. С. 6–47.
- Клини С. К.* (1973) Математическая логика. 4-е изд. М.: Издательство ЛКИ/URSS, 2008.
- Корнберг А.* (1977) Синтез ДНК. М.: Мир. 360 с.
- Ледли Р.* (1966) Программирование и использование вычислительных машин. М.: Мир. 470 с.
- Лен Ж.-М.* (1998) Супрамолекулярная химия. Новосибирск: Наука, СП РАН. 332 с.
- Сахаров А. Д.* Научные труды. М.: ОТФ ФИАН, Центрком. 500 с.
- Шувалов В. А.* (1990) Первичное преобразование световой энергии при фотосинтезе. М.: Наука. 208 с.
- Martin G. E., Hadden C. E., Russell D. J., Kaluzny B. D., Guido J. E., Duholke W. K., Stiemsma B. A., Thamann T. J., Crouch R. C., Blinov K., Elyashberg M., Martirosian E. R., Molodtsov S. G., Williams A. J., Schiff P. L., Jr.* (2002) Identification of Degradants of a Complex Alkaloid Using NMR Cryoprobe Technology and ACD/Structure Elucidator // J. Heterocyclic. Chem. V. 39. P. 1241–1250.
- Schrödinger E.* (1944) What is Life? The Physical Aspect of the Living Cell. Cambridge University Press, 1944. (*Шредингер Э.* (1972) Что такое жизнь? С точки зрения физика. 2-е изд. М.: Атомиздат. 88 с.)

ПРЕДБИОЛОГИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ. МИР ПЕПТИДОВ

С. Д. Варфоломеев, О. В. Демина, А. А. Ходонов, А. В. Лаптев,
Е. Н. Николаев, А. С. Кононихин

Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН
E-mail: sdvarf@sky.chph.ras.ru

Предложена концепция предбиологической эволюции макромолекул, объясняющая феномен селекции макромолекул – драматического уменьшения вариантов структур макромолекул в процессе предбиологической эволюции, роль полимерных катализаторов, возникновение информационных молекул. Основой модели являются процессы поликонденсации трифункциональных мономеров в режиме термоцикла (циклического изменения температуры в области фазового перехода воды). Рассмотрено несколько сценариев развития событий (эволюционно-сегрегационный, участие процессов гидролиза полимеров, возникновение катализаторов и автокаталитический процесс). Представлены данные экспериментальной проверки развитой кинетической теории.

Кинетические модели предбиологической эволюции макромолекул

Термоцикл как движущая сила процесса

Ключевым вопросом происхождения жизни является проблема возникновения саморазмножающихся полимерных молекул. В настоящее время является общепринятой точка зрения, согласно которой многочисленные низкомолекулярные органические соединения имели возможность возникнуть на первичной Земле за счет разнообразных термохимических, химических, электрохимических и радиационных процессов (Галимов, 2001; Orgel, 1973).

Вопрос с неочевидным ответом заключается в возникновении информационных и каталитически функционирующих макромолекулярных структур, таких как нуклеиновые кислоты и белки. За счет самопроизвольного образования фосфодиэфирных (нуклеиновые кислоты) и пептидных (белки) связей может возникнуть практически бесконечное разнообразие молекул, различающихся по реальной структуре. В процессе происхождения систем, которые мы называем живыми, и в результате их биологической эволюции произошло гигантское уменьшение вариантов структур. Существующие в настоящее время на Земле белки и нуклеиновые кислоты составляют

неизмеримо ничтожную долю молекул, которые имели возможность возникнуть в результате первичных процессов и были в дальнейшем отселектированы в реальные биологические структуры. Так, например, геном человека представлен наличием $3 \cdot 10^4$ генов. В то же время из 20 аминокислот может быть сконструировано $20^{100} \approx 10^{130}$ вариантов белков, содержащих около сотни аминокислот. Еще более парадоксально выглядит ситуация с числом активных центров ферментов. Весь современный биологический мир обслуживается очень ограниченным числом структур, сформированных в виде каталитических центров ферментов (Варфоломеев, Гуревич, 2001; Varfolomeev, 2007; Варфоломеев и др., 2005; Варфоломеев, 2005). Например, для гидролаз (около трети всех известных ферментов) базовых структур активных центров всего пять (сравним с 10^{130} различных возможных вариантов).

Парадокс возникновения жизни связан с неким удивительным механизмом, обеспечившим гигантский по масштабу процесс селектирования макромолекулярных структур. В феноменологическом плане произошел процесс «упорядочения» (Галимов, 2001) системы с резким сужением возможных вариантов макромолекул.

Таким образом, для объяснения феномена возникновения жизни необходимо с естественно-научных позиций объяснить механизм молекулярной конвергенции структур макромолекул, их отбора по каким-либо признакам и возникновения механизма их пролиферации (саморазмножения). Важно, чтобы созданные представления исходили из известных фундаментальных законов развития природных явлений

водородных связей, энергия взаимодействия может достигать 6–12 ккал/моль. В стадии сорбции мономеров на полимере могут принимать участие гидрофобные или электростатические взаимодействия заряженных групп. Процессы протекают самопроизвольно.

- 3. Повышение температуры выше 100° С, фазовый переход воды, перевод полимера и мономеров в твердую фазу.** В этих условиях происходят процессы концентрирования мономеров и полимеров, поликонденсации, при этом определенные предпочтения имеют взаимодействия между мономерами, сорбированными на полимере. В химии высокомолекулярных соединений этот процесс известен как «матричная полимеризация» (Семчиков, 2003). Скорость и селективность полимеризации зависят от степени сродства мономера к полимеру, условий ориентации функциональных групп мономеров X и Y относительно друг друга, температуры среды. Процессы идут самопроизвольно.
- 4. Понижение температуры ниже 100° С, конденсация воды и образование жидкой фазы раствора, содержащего двойную, частично комплементарную цепь полимера.** При понижении температуры и большом разбавлении системы за счет конденсированной воды происходит разделение цепей с образованием системы полимер-мономер. Процессы идут самопроизвольно.

Далее процессы идут по циклу с саморазмножением частично комплементарных полимерных цепей. Следует подчеркнуть, что каждая из четырех стадий процесса протекает самопроизвольно в термодинамически благоприятных условиях. Вместе с тем происходит известное «упорядочение» системы с точки зрения перехода мономера в полимер и последующей селекции макромолекулярных структур.

Порядок не может возникнуть из беспорядка самопроизвольно

Сопряженные с термоциклом процессы матричного синтеза макромолекул с размножением полимерных цепей протекают самопроизвольно, т. е. с уменьшением свободной энергии системы. Эти реакции обеспечивают мощные процессы подвода и отвода тепла, создающие благоприятные термодинамические и кинетические условия для процессов на отдельных стадиях. В первом приближении эти процессы можно рассматривать как функционирование тепловой машины, обеспеченной энергией солнечной радиации (нагревание) и вращения Земли и переноса тепла в космическое пространство (охлаждение).

В рамках классического приближения коэффициент полезного действия этой тепловой машины можно представить в виде

$$\eta = (T_1 - T_2) / T_1,$$

где T_1 – температура системы в пике нагревания, T_2 – температура системы в пике охлаждения.

Если условно принять, что $T_1 = 423$ К (150° С), а $T_2 = 253$ К (–20° С), то коэффициент полезного действия системы – около 40 %. Это означает, что гигантское количество свободной энергии (~ 40 % поступающего тепла) может быть конвертировано в работу и обеспечить самые разнообразные процессы, в том числе процессы упорядочения системы на уровне синтеза макромолекул.

Следует отметить, что антиэнтропийные процессы, связанные с упорядочением системы и переходом от «неживого» к «живому», не представляются чрезвычайно затратными. Например, переход организованности белковых систем от хаоса к человеку может быть оценен соответствующим изменением энтропии:

$$\Delta S = R \ln (W_1/W_2) = -570 \text{ кал/град}\cdot\text{моль},$$

где W_1 – число вариантов белков в биосистеме (в данном случае, в человеке, 10^5), W_2 – число возможных вариантов белковых структур (см. выше, около 10^{130}), R – газовая постоянная.

Для сравнения изменение энтропии фазового перехода вода – водяной пар при постоянном давлении равно

$$\Delta S = \Delta Q/T = 26 \text{ кал/град}\cdot\text{моль}.$$

Соответственно, энтропия обратного процесса конденсации при отводе тепла равна этой величине с обратным знаком.

Нужно отдавать себе отчет в том, что в энтропийном плане переход от хаоса к человеку с точки зрения разнообразия белков в определенном смысле соизмерим с банальным фазовым переходом.

В целом, в процессе термоцикла происходит рост энтропии в системе: в первую очередь – за счет разрушения минералов (образование песка из монолитов) из-за чередования сильного нагревания и сильного охлаждения, и лишь очень незначительная доля свободной энергии материализуется через упорядочения на макромолекулярном уровне.

Следует отметить, что главные черты предбиологической эволюции являются базовыми и для современных биологических систем, а именно:

1. Основой глобальной энергетики биосистем является солнечная энергия, обеспечивающая через растительный и бактериальный фотосинтез все последующие биопроцессы.
2. Главной химической реакцией образования макромолекулярных структур является поликонденсация, протекающая с отщеплением воды и образованием полиамидов (белки) и полиэфиров (нуклеиновые кислоты, полисахариды).

Кинетическое описание

Представляет интерес кинетическое описание процесса с выявлением особенностей развития процессов во времени при различных молекулярных сценариях. В силу того, что характер процесса циклический, удобнее всего время (t) связать с числом циклов

$$t = n \tau_c, \quad (1)$$

где n – число циклов, τ_c – время одного цикла. В нашем конкретном случае τ_c равно суточному циклу вращения Земли. В соответствии с описанной выше моделью для кинетического описания удобно ввести кинетический параметр a , характеризующий поведение системы в рамках одного цикла. Если в системе происходит полное удвоение макромолекул в рамках одного цикла, число молекул будет расти по закону

$$N = N_0 2^n, \quad (2)$$

где N_0 – начальная концентрация макромолекул.

В общем случае можно записать

$$N = N_0 a^n, \quad (3)$$

где a – кинетический параметр, который можно назвать фактором репликации, причем $0 < a \leq 2$.

При $a = 2$ система удваивает количество молекул определенной структуры за каждый цикл, при $1 < a < 2$ происходит определенный прирост количества или концентрации макромолекул в рамках одного цикла, при $a = 1$ количество данного типа молекул постоянно во времени, при $a < 1$ происходит уменьшение данного типа молекул в рамках данного цикла и прогрессирующее уменьшение с ростом числа циклов.

Для того, чтобы перейти к анализу системы в терминах непрерывного времени и исследованию поведения системы в рамках дифференциальных уравнений с непрерывными функциями, удобно ввести параметр, аналогичный константе скорости реакции, используемый в традиционной химической и биологической кинетике (Varfolomeev, 2007; Варфоломеев, 2005; Виноградов, Васнев, 2000; Варфоломеев, Гуревич, 1999).

Если показательную функцию трансформировать в экспоненциальную:

$$a^n = e^{kt} \quad \text{или} \quad a^{t/\tau_c} = e^{kt}, \quad (4)$$

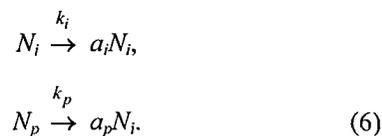
имеем

$$k = \ln a / \tau_c. \quad (5)$$

Это позволяет анализировать поведение системы в рамках классических представлений химической кинетики, оперирующей системой дифференциальных уравнений с непрерывными функциями.

Рассмотрим несколько кинетических моделей развития событий.

Эволюционно-сегрегационная модель. Представим себе, что в результате первичных процессов в системе при высоких температурах произошла поликонденсация мономеров с образованием первичного набора $N_1, \dots, N_i, \dots, N_p, \dots, N_s$ макромолекул с широким распределением по молекулярным весам, составу, последовательностям функциональных заместителей А, В. В результате термического циклирования в соответствии с описанным выше механизмом, каждая из молекул имеет определенные возможности к пролиферации



Соответственно,

$$dN_i/dt = k_i N_i, \quad (7)$$

$$dN_p/dt = k_p N_p$$

для всех $1 < i < s$.

Параметры k_i и k_p включают константы a_i и a_p (уравнение (5)) и являются эффективной характеристикой, отражающей баланс роста и разрушения той или иной макромолекулярной структуры

$$k_i = k_s^i - k_h^i, \quad (8)$$

где k_s^i – константа скорости синтетического процесса, k_h^i – константа скорости деструкционного процесса, прежде всего, гидролиза – процесса, обратного поликонденсации. При $k_i > 0$ ($a > 1$) будет иметь место экспоненциальный рост данного типа макромолекул, при $k_i < 0$ – экспоненциальное падение его количества или концентрации.

$$N_i = N_{i,0} e^{k_i t}, \quad (9)$$

где $N_{i,0}$ – концентрация i -го типа макромолекулы в начальный момент времени.

Представим себе, что в силу ряда структурных особенностей в широком распределении параметров k_i в системе синтезирован полимер, параметр k_p для которого несколько выше (может быть, в очень незначительной степени), чем параметры k_i ($i \neq p$) для других макромолекул. Назовем эту макромолекулу N_p . Это означает, что в рамках термического цикла полимер N_p или более устойчив, или синтезируется несколько быстрее.

$$N_p = N_{p,0} e^{k_p t}. \quad (10)$$

Начальная доля N_p может быть в высшей степени мала, $N_{p,0} \ll \sum N_{i,0}$.

«Конкурентное преимущество» $k_i > k_p$, $i \neq p$, может быть связано с большими скоростями синтеза

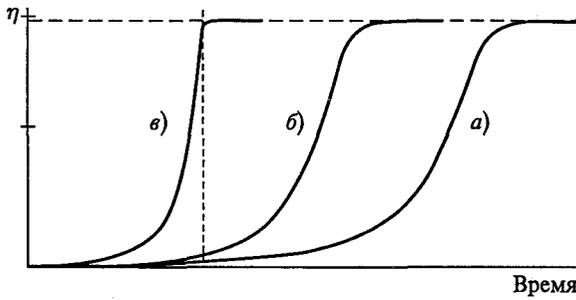


Рис. 1. Термоцикл и супрамолекулярная селекция – основа перехода к биомacroмолекулам. Механизмы эволюции: а – сегрегация, б – эволюция системы с эффективным гидролизом и ресинтезом, в – автокаталитический процесс

($k_s^p > k_s^i$) или большей устойчивостью, защищенностью от гидролиза, $k_h^p < k_h^i$.

Из общих соображений можно утверждать, что чем более эффективно организованы мономеры на матрице полимера, т. е. чем выше свободная энергия супрамолекулярного взаимодействия мономерной единицы с комплементарным участком полимера, тем эффективнее, т. е. с большими скоростями, будет идти матричный синтез.

Уравнения (9), (10) позволяют представить себе эволюцию системы во времени и рассчитать долю того или иного типа макромолекул в любой момент времени.

Для полимера типа N_p доля данного типа макромолекул

$$\eta_p = N_p / (N_p + \sum_{i \neq p} N_i). \quad (11)$$

С учетом (9) и (10) имеем

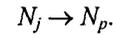
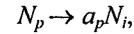
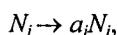
$$\eta_p = 1 / \{1 + \sum_{i \neq p} (N_{i,0} / N_{p,0}) \exp[(k_i - k_p)t]\}. \quad (12)$$

При $k_i < k_p$ и $t \rightarrow \infty$, $\eta_p \rightarrow 1$, т. е. с течением времени вся популяция полимеров будет представлена единственной структурой N_p . Кинетическое поведение системы определяется параметрами $N_{i,0} / N_{p,0}$ и $(k_i - k_p)$.

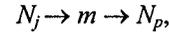
Таким образом, динамика перехода системы к моноструктурному состоянию в первую очередь определяется долей полимера N_p в начальный период времени и кинетическим параметром $(k_i - k_p) < 0$.

Процесс развивается с периодом индукции (см. рис. 1, кривая а), при этом переход к моноструктуре может произойти из единственной удачной молекулы. Структуры с более быстрым синтезом или большей устойчивостью с течением времени вытесняют все остальные.

Развитие системы может привести к усложнениям кинетических схем. В частности, можно представить участие стадий трансформации N_i в N_p :



Химически это может быть представлено различными механизмами. Одним из этих механизмов является эффективный гидролиз некоторых типов макромолекул с последующим ресинтезом N_p :



где m – мономеры.

Система уравнений будет дополнена соответствующими членами

$$dN_i/dt = k_i N_i,$$

$$dN_j/dt = k_j N_j - k_T N_j,$$

$$dN_p/dt = k_p N_p + k_T N_j.$$

Анализ показывает, что процессы протекают с уменьшенным периодом индукции, и при больших временах происходит переход системы к моноструктурному полимеру N_p . Принципиально динамика процесса не отличается от рассмотренного выше случая, однако эволюционно-конверсионный процесс с участием стадий трансформации N_j в N_p существенно убыстряется (рис. 1, кривая б).

Автокаталитический процесс – конверсионный взрыв. Ситуация меняется драматическим образом, если структура N_p приобретает каталитические свойства, увеличивающие скорость ее пролиферации. Это означает появление структуры, ускоряющей одну из стадий формирования N_p . Это могут быть катализаторы гидролиза непродуктивных полимеров N_i или катализаторы, непосредственно участвующие в полимеризационном процессе.

Существенным в этом случае является появление нелинейного члена в дифференциальных уравнениях, описывающих динамику процесса:

$$dN_p/dt = k_p' N_p^2,$$

$$dN_i/dt = k_i N_i,$$

где k_p' – константа скорости второго порядка.

В этом случае

$$N_p(t) = N_{p,0} / (1 - k_p' N_{p,0} t), \quad (13)$$

$$N_i(t) = N_{i,0} \exp(k_i t). \quad (14)$$

Соответственно, доля «продуктивных» молекул будет изменяться во времени по закону

$$\eta_p = N_p / (N_p + \sum_{i \neq p} N_i) = N_{p,0} / (N_{p,0} + (1 - k_p' N_{p,0} t) (\sum_{i \neq p} N_{i,0} e^{k_i t})) = N_{p,0} / (1 - k_p' N_{p,0} t) (\sum_{i \neq p} N_{i,0} e^{k_i t}). \quad (15)$$

Поведение системы драматически меняется. Функция имеет разрыв при

$$t_{кр} = 1/k_p' N_{p,0}. \quad (16)$$

При приближении к $t_{кр}$ эволюция системы резко ускоряется. Доля «положительных» молекул быстро достигает единицы. В данном случае мы имеем дело со своеобразным «взрывом», при котором система быстро скатывается к унифицированной структуре (рис. 1, кривая ϵ).

Молекулярные механизмы, обеспечивающие влияние молекул типа N_p на собственный синтез, могут быть самыми разнообразными. Это могут быть каталитические процессы гидролиза «неактивных» полимеров, организация систем защиты собственной структуры от неспецифического гидролиза, участие в синтезе мономеров в рамках компартмента и, наконец, прямое участие в ускорении матричной полимеризации.

Можно думать, что в процессе предбиологической эволюции оба обсуждаемых механизма имели место, и происходило последовательное их включение в эволюционный процесс, который закончился, с кинетической точки зрения, взрывным переходом к моноструктурным макромолекулам. Можно себе представить, что эти процессы проходили параллельно в двух химических «царствах» – в семействе полиэфиров (нуклеиновые кислоты) и полиамидов (белки и пептиды).

При некоторых допущениях о соотношении начальных концентраций «продуктивных» и «непродуктивных» типов макромолекул и различии в их «репликационной эффективности», можно сделать ряд количественных оценок времени развития процессов, а точнее, числа необходимых термоциклов.

Для простоты расчетов примем, что вся совокупность «непродуктивных» молекул, характеризуемых несколько уменьшенной скоростью или эффективностью репликации, может быть представлена числом молекул N_n , со средней характеристикой a_n . В этом случае для двух наиболее важных сценариев, «эволюционная сегрегация» и «автокаталитический взрыв», динамика доли «продуктивных» молекул может быть представлена в виде:

$$\eta_p^{(1)} = (N_{p,0}/N_{n,0}) / (N_{p,0}/N_{n,0}) + \exp[(k_n - k_p)t] \quad (17)$$

– «эволюционная сегрегация»,

$$\begin{aligned} \eta_p^{(2)} &= 1 / (1 + (N_{n,0}/N_{p,0}) e^{k_n t} (1 - k_p' N_{p,0} t)) \approx \\ &\approx (N_{n,0}/N_{p,0}) e^{-k_n t} / (1 - k_p' N_{p,0} t), \end{aligned} \quad (18)$$

– «автокаталитический взрыв».

Для сопоставления полученных уравнений с реальными временами предбиологической эволюции удобно перейти к оценке времени по числу термоциклов n с учетом того, что

$$k_p = \ln a_p / \tau_c, \quad k_n = \ln a_n / \tau_c,$$

где τ_c – время одного цикла.

В этом случае уравнение (17) преобразуется к виду

$$\eta_p' = (N_{p,0}/N_{n,0}) / [(N_{p,0}/N_{n,0}) + (a_n/a_p)^n]. \quad (19)$$

Для количественной оценки удобно ввести параметр $n_{кр}$, при котором $\eta_p = 1/2$. Из уравнения (19) следует, что в случае «эволюционной сегрегации»

$$n_{кр} = \ln(N_{p,0}/N_{n,0}) / \ln(a_n/a_p). \quad (20)$$

Количественный анализ полученных уравнений позволяет сделать ряд принципиально важных выводов.

Термоцикл – способ превращения абсолютно невозможных событий (вероятность 10^{-100}) в абсолютно достоверные (вероятность 1).

Критическое время эволюции системы (критическое число циклов) $n_{кр}$ определяется начальной долей «продуктивных молекул» ($N_{p,0}/N_{n,0} \ll 1$) и соотношением параметров a_p/a_n , которое характеризует «конкурентное преимущество». Оценки обнаруживают удивительную способность системы к молекулярной конвергенции даже при незначительных «конкурентных преимуществах».

Представим себе, что начальная доля «продуктивных молекул» исчезающе мала

$$N_{p,0}/N_{n,0} = 10^{-100}.$$

Время, в течение которого практически вся популяция макромолекул будет представлена унифицированной структурой N_p в зависимости от параметра a_p/a_n , указано в табл. 1.

Как известно, возраст Земли оценивается в 4,56 млрд лет, при этом первые микроорганизмы наблюдают в породах, имеющих возраст 3,5 млрд лет (Галимов, 2001). Таким образом, границы оценки времени предбиологической эволюции лежат в диапазоне нескольких сот миллионов лет. Из табл. 1 видно, что эволюция системы к моноструктурному полимеру может произойти из одной молекулы, представленной в популяции молекул 10^{100} за 25–100 млн лет.

Таблица 1

Времена эволюционной сегрегации макромолекул при переходе $N_{p,0}/N_{n,0} = 10^{100}$ к 1 при различных значениях «конкурентного преимущества»

a_p/a_n	Число циклов	Время, млн лет
1,000000006	$3,65 \cdot 10^{10}$	100
1,000000008	$2,73 \cdot 10^{10}$	75
1,000000013	$1,8 \cdot 10^{10}$	50
1,000000025	$9,1 \cdot 10^9$	25

Система эволюционирует с переходом к единственной структуре (или группе структур с близкими «конкурентными преимуществами») даже при исчезающе малых значениях параметра, характеризующего «конкурентное преимущество».

Из табл. 1 следует, что процесс предбиологической эволюции успешен при очень незначительных характеристиках «конкурентного преимущества». Шести миллиардных долей «репликационного фактора» достаточно для полного перехода системы к моноструктуре за 100 млн лет. Оценки параметра $1 < a_p < 2$ из представления о природе физико-химического взаимодействия мономера с молекулой полимера показывают, что этот параметр должен быть существенно выше. Это дает основания думать, что предбиологический процесс селекции макромолекул может быть существенно быстрее.

Появление у макромолекул каталитических функций приводит к «автокаталитическому взрыву» и драматически ускоряет переход к моноструктурным системам.

Из уравнения (15) следует, что при $t \rightarrow 1/k_p' N_{p,0}$ изменение доли «продуктивных молекул» резко ускоряется и функция имеет разрыв в точке $t_{кр} = 1/k_p' N_0$. Это время можно взять в качестве оценки критического числа циклов эволюции для того сценария развития событий.

При переходе от непрерывного времени к числу циклов, имеем:

$$n_{кр} = 1/k_p' N_{p,0} \tau_c, \quad (21)$$

где τ_c – время одного цикла.

Интересно провести количественное сравнение динамики эволюционного процесса, протекающего по первому и второму сценариям. Для этого необходимо сравнить кинетику процессов для двух систем в режимах одинаковых начальных (или приближенных к начальным) условий.

В уравнение (21) входит весьма неопределенный параметр $k_p' N_{p,0}$. Для его оценки воспользуемся преобразованием уравнения (17).

При малых временах эволюционно-сегрегационного процесса, при $N_{p,0}/N_{n,0} \ll 1$, разложение экспоненты в ряд с использованием первых двух членов приводит к уравнению:

$$\eta_p^{(1)} = (N_{p,0}/N_{n,0}) / (1 - (k_p - k_n)t). \quad (22)$$

С учетом

$$k_p - k_n = 1/\tau_c \ln(a_p/a_n),$$

из сравнения уравнения (22) и уравнения (18) можно принять (при условии, что a_n близко к 1)

$$k_p' N_{p,0} \cong \ln(a_p/a_n) / \tau_c. \quad (23)$$

Это позволяет сравнить два сценария развития событий при одинаковом их протекании в начальный период времени.

Рассмотрим закономерности процессов на примере гипотетической эволюции малых РНК. Если принять условную среднюю длину молекул в 100 оснований, то изначальное число возможных синтезированных вариантов макромолекул будет составлять

$$N_{n,0} = 4^{100} \cong 10^{60}.$$

Представим себе, что в этой совокупности молекул возникла всего лишь одна молекула, имеющая «конкурентное преимущество», выражающееся в «репликационном факторе» и обладающая каталитической активностью, способствующей ее репликации (см. выше). Если принять $a_p/a_n = 1,000001$, то в соответствии с (22) эволюционно-сегрегационный процесс будет характеризоваться $n_{кр}^{(1)} = 1,36 \times 10^8$ циклов или временем 0,378 млн лет. Переход очень острый, с полной реализацией $1,36 \times 10^8 - 1,4 \times 10^8$ циклов.

Для «автокаталитического взрыва» имеем

$$n_{кр}^{(2)} = 1/\ln(a_p/a_n),$$

что дает 10^6 циклов или $2,73 \times 10^3$ лет.

Таким образом, каталитические свойства молекулы ускоряют процесс эволюции в ~ 140 раз.

Приведенные оценки имеют сравнительный интерес, однако демонстрируют, что при в высшей степени незначительном «конкурентном преимуществе» ($a_p/a_n = 1,000001$) случайно синтезированная единичная молекула (одна из 10^{60}) способна полностью изменить среду и стать моноструктурой за небольшие, с точки зрения эволюции Земли, периоды времени (~ 3000 лет).

Превращение предбиологических макромолекул в биомолекулы протекает через ряд стадий, каждая из которых может характеризоваться исключительно малой вероятностью (10^{-10} и ниже) с общей тенденцией роста a_p от 1 до 2.

Предбиологическая эволюция могла включать следующие этапы:

- Параллельное развитие мира полиэфиров (нуклеиновых кислот, прообразов РНК и ДНК) и полиамидов (прообразов белков), участие молекул РНК в качестве катализаторов отдельных стадий.
- Появление пептидов, каталитически обслуживающих процессы репликации РНК и ДНК (защита от гидролиза «продуктивных» структур, гидролиз «непродуктивных», транспорт нуклеотидов к центрам репликации, ускорение репликационного процесса).
- Возникновение соответствия тринуклеотид – аминокислота.
- Возникновение предбиологических рибосом и механизма кодирования синтеза катализаторов.
- Возникновение катализаторов с отбором ограниченного числа активных центров.

- Отказ от термоцикла – переход к синтезу в изо-термических условиях.

Каждый из этапов может иметь очень малую вероятность и проходить случайным образом на уровне отдельных молекул или молекулярных образований. При этом каждый из этапов может развиваться по одной из представленных выше моделей («эволюционная сегрегация» или «автокаталитический взрыв»). Необходимым условием процесса, обеспечивающим «выживание» и доминирование «продуктивных» структур, является увеличение a_p . В конечном итоге, при переходе от предбиологической эволюции к биологической, a_p увеличилось от 1 до 2.

Из проведенного анализа очевиден вывод: возникновение жизни есть естественное и детерминированное развитие макромолекулярных структур, необходимым условием процесса является наличие трифункциональных мономеров, образующих нерегулярные полимеры, которые эволюционируют на начальном этапе в режиме термоцикла. В этих условиях жизнь не могла не возникнуть.

Синтез и эволюция пептидов

Для экспериментальной проверки изложенной выше модели предбиотической эволюции макромолекул было проведено исследование поликонденсации аминокислот в твердой фазе и в режиме термоцикла с идентификацией структур полученных пептидов. В качестве трифункциональных мономеров, способных отличить один мономер от другого, использовали аминокислоты, несущие заряд в боковой цепи – аспарагиновую кислоту (L-Asp, D) (отрицательно заряженная карбоксильная группа) и лизин (L-Lys, K) или аргинин (L-Arg, R) (положительно заряженная амино- или гуанидиновая группы). Из общих соображений, взаимодействие положительных и отрицательных зарядов должно обеспечить определенное селективирующее воздействие при полимеризации аминокислот в твердой фазе при обоих режимах поликонденсации. В режиме термоцикла, при переходе в твердую фазу происходит существенное концентрирование аминокислот, при этом кулоновское электростатическое взаимодействие противоположных зарядов усиливается вследствие уменьшения диэлектрической проницаемости воды с повышением температуры.

Вопрос о возможном образовании пептидных связей путем поликонденсации в твердой фазе без катализатора и с возможными предбиотическими катализаторами оставался открытым. В зависимости от кислотности среды ионное состояние мономеров может существенно различаться, поэтому процесс проводился в широком диапазоне начальных условий – к хорошо перемешанной смеси аминокислот

добавляли в определенных количествах: (1) концентрированную серную кислоту, (2) концентрированную соляную кислоту, (3) дистиллированную воду, (4) щелочь (NaOH).

Выбор значений pH водной фазы – 4,5 и 8,5, был необходим для проверки двух вариантов существовавших предбиотических pH: диапазона pH 4–5 или 7,5–8,2 (Chen, Yang, 2007; Commeyras et al., 2002).

Полимеризацию проводили в относительно мягких условиях при температуре 120° С или 130° С, не добиваясь большой степени полимеризации, которая может возрасти при определенных условиях (Matsubara et al., 1997, 1998). Невысокая степень полимеризации являлась необходимым условием для детального анализа полученных смесей полипептидов с определением последовательности аминокислот.

Мониторинг реакции поликонденсации для обоих режимов проводился при помощи тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках с силикагелем и флуорофором UF₂₅₆ (Merck) с использованием смеси метанол-хлороформ-аммиак (10 %) в соотношении 4 : 4 : 2 в качестве элюента, в качестве проявителя использовался 5 %-ный нингидрин в метаноле. Для идентификации продуктов реакции были использованы масс-спектрометрия ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье и ЯМР-спектроскопия. Определение структуры полимеров проводилось при помощи масс-спектрометрии ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье и тандемной масс-спектрометрии в сочетании с высокоэффективной жидкостной хроматографией.

¹H-ЯМР-спектры измеряли на приборах Bruker AD-600, Bruker DPX-300 (Германия), в виде растворов в D₂O и DMSO-d₆, химические сдвиги сигналов измеряли в м. д. относительно протонов СН₂CN (2 м. д.).

Масс-спектрометрический анализ образцов проводили на комбинированном масс-спектрометре Finnigan LTQ FT (Thermo Electron, Германия) (см. ниже).

Ниже приведены общие методики синтеза пептидов и их производных в твердой фазе и в режиме термоцикла. Помимо смеси аминокислот L-Asp – L-LysHCl, использовали также смесь L-Asp – L-ArgHCl. Состав образцов и условия проведения синтеза даны в табл. 2.

Синтез пептидов и их производных в режиме термоцикла из смеси аминокислот с использованием различных pH среды. Были приготовлены водные растворы смесей аминокислот, L-Asp и L-ArgHCl (образцы A-D), L-Asp и L-LysHCl (образцы K-N) в соотношениях 1 : 1 и 1 : 2, соответственно, с доведением pH раствора до 4,5 и 8,5 при помощи HCl и NaOH. Объем растворов составлял 15–25 мл для L-Asp (0,091 г, 0,68 ммоль) и L-LysHCl (0,124 г, 0,68 ммоль), а также для L-Asp (0,091 г, 0,68 ммоль) и L-ArgHCl (0,143 г, 0,68 ммоль) в соотношении 1 : 1. Аликвоту исходного раствора (2 мл) помещали в термостойкий стакан, закрыв его перфорированной крышкой, затем выпаривали воду, медленно нагре-

Таблица 2

Состав образцов и условия проведения синтеза

Шифр образца	Условия проведения синтеза	Проба образца (шифр, время нагрева)	Проба образца (шифр, время нагрева)	Проба образца* (шифр, время нагрева)
Термоцикл				
A	L-ArgHCl – L-Asp (1 : 1), 120° C, pH 4,5	A17 (36 ч, 3 цикла)	A49 (85,5 ч, 7 циклов)	A49к (121,5 ч, 7 циклов)
B	L-ArgHCl – L-Asp (1 : 1), 120° C, pH 8,5	B18 (36 ч, 3 цикла)	B50 (85,5 ч, 7 циклов)	B50к (121,5 ч, 7 циклов)
C	L-ArgHCl – L-Asp (2 : 1), 120° C, pH 4,5	C19 (36 ч, 3 цикла)	C51 (85,5 ч, 7 циклов)	C51к (121,5 ч, 7 циклов)
D	L-ArgHCl – L-Asp (2 : 1), 120° C, pH 8,5	D20 (36 ч, 3 цикла)	D52 (85,5 ч, 7 циклов)	D52к (121,5 ч, 7 циклов)
K	L-LysHCl – L-Asp (1 : 1), 120° C, pH 4,5	K73 (36 ч, 3 цикла)	K97 (108 ч, 9 циклов)	K97к (144 ч, 9 циклов)
L	L-LysHCl – L-Asp (1 : 1), 120° C, pH 8,5	L74 (36 ч, 3 цикла)	L98 (108 ч, 9 циклов)	L98к (144 ч, 9 циклов)
M	L-LysHCl – L-Asp (2 : 1), 120° C, pH 4,5	M75 (36 ч, 3 цикла)	M99 (108 ч, 9 циклов)	M99к (144 ч, 9 циклов)
N	L-LysHCl – L-Asp (2 : 1), 120° C, pH 8,5	N76 (36 ч, 3 цикла)	N100 (108 ч, 9 циклов)	N100к (144 ч, 9 циклов)
Синтез в твердой фазе				
серия G				
G1	L-LysHCl – L-Asp (1 : 1), 130° C, 2 экв. H ₂ SO ₄	G1_4 (104 ч нагрева, проба 4)	G1_9 (278 ч нагрева, проба 9)	–
G2	L-LysHCl – L-Asp (1 : 1), 130° C, 3 экв. H ₂ SO ₄	G2_4 (104 ч нагрева, проба 4)	G2_9 (278 ч нагрева, проба 9)	–
G3	L-LysHCl – L-Asp (1 : 1), 130° C, 3 экв. HCl	G3_4 (104 ч нагрева, проба 4)	G3_9 (278 ч нагрева, проба 9)	–
G4	L-LysHCl – L-Asp (1 : 1), 130° C, H ₂ O	G4_4 (104 ч нагрева, проба 4)	G4_9 (278 ч нагрева, проба 9)	–
G5	L-LysHCl – L-Asp (1 : 1), 130° C, 4 экв. NaOH	G5_4 (104 ч нагрева, проба 4)	G5_9 (278 ч нагрева, проба 9)	–
серия F				
F1	L-LysHCl – L-Asp (1 : 1), 130° C, 2 экв. H ₂ SO ₄	F1_2 (138 ч, проба 2)	F1_3 (300 ч, проба 3)	–
F3	L-LysHCl – L-Asp (1 : 2), 130° C, 3 экв. H ₂ SO ₄	F3_2 (138 ч, проба 2)	F3_3 (300 ч, проба 3)	–
F5	L-LysHCl – L-Asp (2 : 1), 130° C, 2 экв. H ₂ SO ₄	F5_2 (138 ч, проба 2)	F5_3 (300 ч, проба 3)	–
F7	L-Asp, 130° C, 2 экв. H ₂ SO ₄	F7_2 (138 ч, проба 2)	F7_3 (300 ч, проба 3)	–
F8	L-Asp, 130° C, 4 экв. H ₂ SO ₄	F8_2 (138 ч, проба 2)	F8_3 (300 ч, проба 3)	–

* после отбора пробы, указанной в предыдущей колонке, прогрели еще 36 часов без добавления аликвоты исходной смеси аминокислот.

вая посуду до 120° C или 130° C. После выпаривания воды реакционную массу прогревали при 120° C или 130° C в течение 12 или 24 часов, затем охлаждали до комнатной температуры, растворяли в минимальном объеме воды (~1 мл), отбирали пробу

(50 мкл) и добавляли новую аликвоту исходного раствора аминокислот. Цикл повторяли 7–9 раз. После отбора последней пробы реакционная смесь была прогрета еще 36 часов без добавления аликвоты смеси исходных аминокислот – для последующего

сравнения с предпоследней пробой. Контроль за протеканием реакций осуществляли при помощи ТСХ. Все пробы образцов были исследованы методами масс-спектрометрии ионного циклотронного резонанса (масс-спектрометрии ИЦР ПФ) и ^1H -ЯМР-спектроскопии.

Синтез пептидов и их производных в твердой фазе из смеси аминокислот с использованием различных катализаторов (серия G). В термостойкий стакан поместили L-Asp (3,4 ммоль, 0,455 г) и L-Lys·HCl (3,4 ммоль, 0,625 г), добавили катализаторы – концентрированную серную (образец G1 – 2 эквивалента; образец G2 – 3 эквивалента) или соляную (образец G3 – 3 эквивалента) кислоту, гидроксид натрия (образец G5 – 4 эквивалента), хорошо перемешали и поместили в сушильный шкаф, доведя температуру нагрева до 130° С. В качестве контроля был взят образец G4 без катализатора, но с добавлением дистиллированной воды (2 мл). Нагрев продолжали до требуемого времени нагрева – 104 часа (проба 4), затем, после отбора пробы, нагрев продолжали до 278 часов (проба 9). После продолжительного нагревания (104 часа и более) реакционная масса образцов G1–G3 стала полупрозрачной стекловидной, с чуть желтоватым оттенком. Реакционная масса проб G4 и G5 визуально почти не изменилась. Контроль за протеканием реакций осуществляли при помощи ТСХ. Все пробы образцов были исследованы методами масс-спектрометрии ИЦР ФП и ^1H -ЯМР-спектроскопии.

Синтез пептидов и их производных в твердой фазе из смеси аминокислот с использованием различных количеств серной кислоты как катализатора (серия F). Синтез проводили аналогично вышеописанной методике из смеси L-Asp (3,4 ммоль, 0,455 г) и L-Lys·HCl (3,4 ммоль, 0,625 г), добавляя в качестве катализатора концентрированную серную кислоту (2, 3 и 4 эквивалента), при температуре 130° С. Нагрев продолжали до требуемого времени отбора проб – 138 часов и 300 часов. Также варьировали соотношение аминокислот: для соотношения L-Asp – L-Lys·HCl 2 : 1 были взяты 6,8 ммоль (0,91 г) и 3,4 ммоль (0,625 г), соответственно; для соотношения L-Asp – L-Lys·HCl 1 : 2 были взяты 3,4 ммоль (0,455 г) и 6,8 ммоль (1,25 г), соответственно. Для контрольных образцов, содержащих только L-Asp, была взята L-Asp в количестве 7,5 ммоль (1,0 г) с различными количествами серной кислоты, указанными выше. Контроль за протеканием реакций осуществляли при помощи ТСХ. Все пробы образцов были исследованы методами масс-спектрометрии ИЦР ФП и ^1H -ЯМР-спектроскопии.

Щелочной гидролиз полученных реакционных смесей. Гидролиз реакционной смеси проводили аналогично описанной методике [26]: в 25-мл круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой,

поместили рассчитанное количество раствора гидроксида натрия в воде (2,12 М NaOH), исходя из соотношения 1 г реакционной массы – 0,425 г гидроксида натрия, охладили до 0° С, затем несколькими порциями добавляли реакционную массу каждого образца. После полного растворения реакционной массы при перемешивании полученную смесь довели до комнатной температуры и перемешивали 1 час, затем подкислили до pH 6. В 100-миллиметровую круглодонную колбу добавили 40 мл метанола, охладили его до 0° С, после чего добавили порциями реакционную смесь. Полученный белый осадок отфильтровали, сушили под вакуумом.

ЯМР-спектроскопия продуктов поликонденсации аминокислот

^1H -ЯМР-спектры измеряли на приборах Bruker AD-600 и Bruker DPX-300 (Германия), в виде растворов в D_2O и DMSO-d_6 . Отнесение сигналов протонов в растворах D_2O было сделано относительно внутреннего стандарта – ацетонитрила ($\delta = 2,0$ ppm).

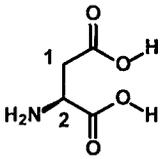
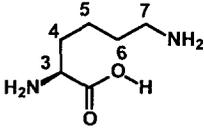
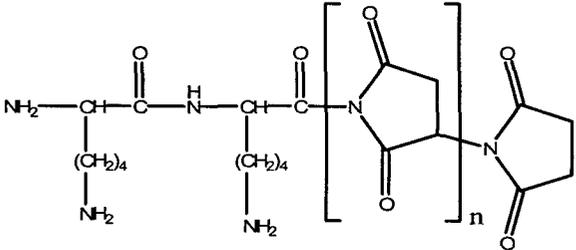
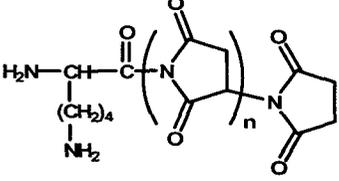
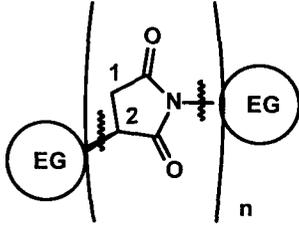
Полная расшифровка ^1H -ЯМР-спектров в случае анализа конечных реакционных смесей, полученных в режиме термоцикла, являлась очень сложной задачей, так как выделение индивидуальных веществ было затруднено из-за относительно малых количеств. В данном случае удалось точно увидеть наличие сигналов, соответствующих амидным связям. Согласно данным ^1H -ЯМР-спектроскопии, выход продуктов поликонденсации не превышал 2–5 %.

^1H -ЯМР-спектры реакционных смесей всех отобранных проб до обработки (серия G и серия F), полученных методом поликонденсации смеси Asp-Lys в твердой фазе, включая и промежуточные пробы, представляли собой суперпозицию сигналов полипептидов из лизина и аспарагиновой кислоты переменного состава, полисукцинимида (в ряде образцов) и исходных аминокислот (см. табл. 3). ^1H -ЯМР-спектры смесей полимерных продуктов реакции после обработки (серия F) представляли собой суперпозицию сигналов полипептидов из лизина и аспарагиновой кислоты переменного состава, полиаспарагиновой кислоты и исходных аминокислот. На рис. 2 приведены ЯМР-спектры двух образцов серии F (F5, F8). Для отнесения сигналов отдельных групп полимеров (серия F, образцы F5–F8) также были сняты 2D-COSY-спектры.

В ^1H -ЯМР-спектре полимерной смеси образца F8 после щелочного гидролиза и подкисления наблюдалась преимущественно суперпозиция сигналов PolyAspONa, а также слабые сигналы амидных протонов для концевой Asn (рис. 2 a), а в ^1H -ЯМР-спектре полимерной смеси до обработки наблюдалась преимущественно сигналы полисукцинимида и поли-Asp (слабые). ^1H -ЯМР-спектр исходной полимерной смеси образца F5 представлял суперпозицию сигналов полипептидов Lys-Asp переменного

Таблица 3

Параметры ^1H -ЯМР-спектров продуктов поликонденсации в твердой фазе

Структура	Параметры спектров (δ (ppm), J (Hz))			
	1-Н	2-Н		
Исходные аминокислоты				
 L-Asp	4,00 (dd) J 4,8/6,8	2,89 (dd) J 4,8/17,9 2,97 (dd) J 6,8/17,9		
	3-Н	4,5,6-Н	7Н	
 L-Lys	3,69 (t) J 6,1	1,41 (m) 1,65 (m) 1,83 (m)	2,95 (dd) J 7/8	
Образец G1 (проба 9)	PSI		SI	Lys-Asp
	5,35 5,24 4,8 4,60 4,05 3,54 3,30 2,95 1,95 1,65 1,45 1,34 ^1H -ЯМР спектр содержит суперпозицию сигналов различных полипептидов и полисукцинимидов			
				
Образец F5 до обработки после 300 ч	Poly-Asp	Lys-Asp	Poly-Asn	PSI
^1H -ЯМР спектр содержит суперпозицию сигналов различных пептидов и полисукцинимидов	5,33 4,60 4,22 4,10 4,02 3,94 3,50 3,25 (3,10–3,40) 2,95 1,8–1,95 1,55–1,70 1,40			
Образец F5_p1 (пептиды после щелочного гидролиза)	Poly-Asp	Lys-Asp	Poly-Asn	
^1H -ЯМР спектр содержит суперпозицию сигналов различных пептидов и Poly-Asp-ONa	4,40 4,05 3,77 3,62 3,10 2,93 2,72 2,64 2,55 1,74 1,61 1,44 1,33 1,25			
Образец F8 до обработки после 300 ч	PSI	PolyAsp	PolyAsn	
	5,35/5,23 3,20–3,33/ 2,95 3,08 4,32 4,60 4,3–4,6 2,98			
^1H -ЯМР спектр содержит суперпозицию сигналов PSI и Poly-AspONa				
Образец F8_p1 (пептиды после щелочного гидролиза)	PolyAsp/ PolyAsn			
^1H -ЯМР спектр содержит суперпозицию сигналов Poly-AspONa и Poly-Asn	4,30–4,60 3,83 3,98 3,82 2,95 2,75 2,64 2,47			

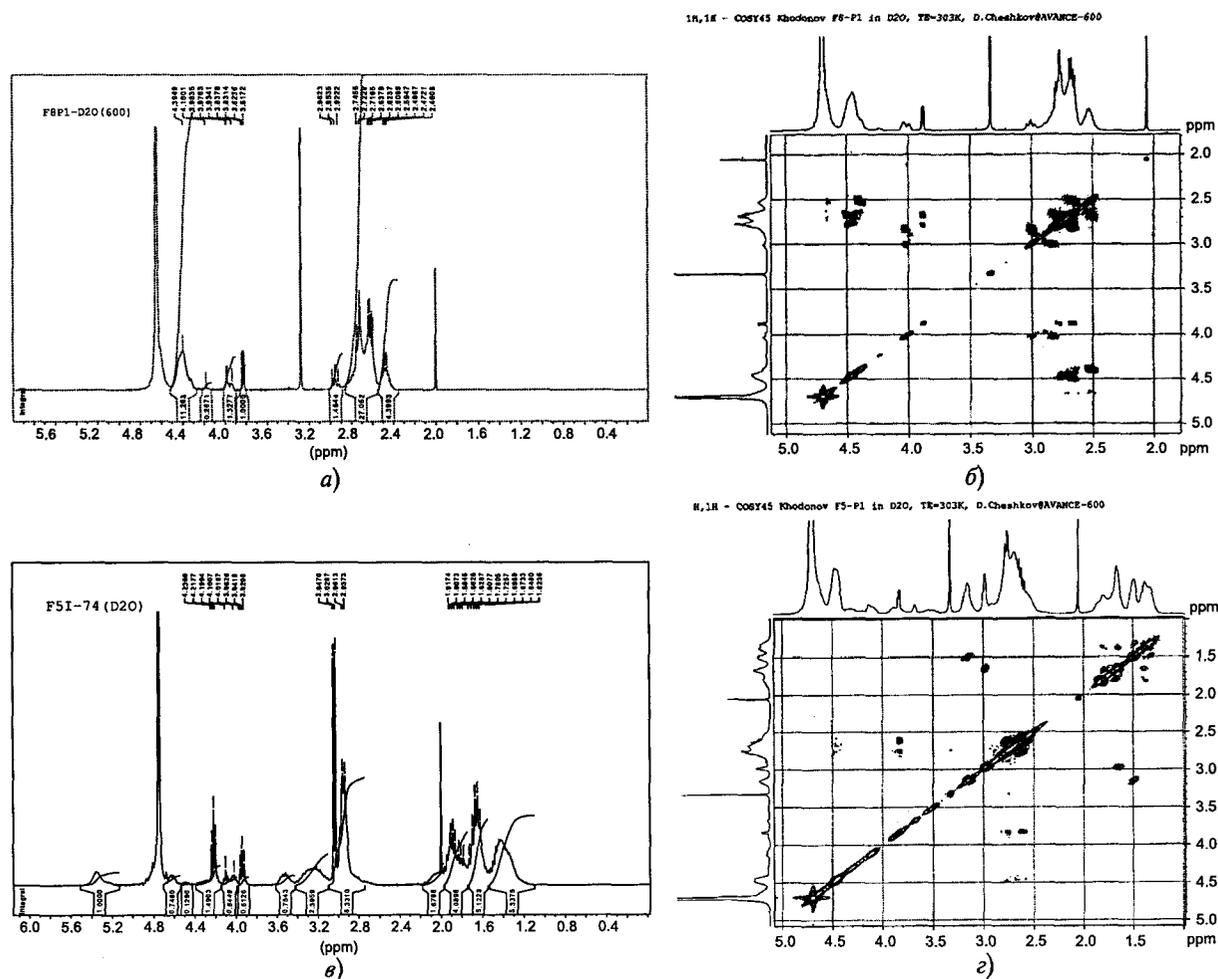


Рис. 2. ^1H -ЯМР-спектры раствора образца F8 модельной системы L-Asp (катализатор – 4 экв конц H_2SO_4 , $t = 130^\circ\text{C}$, $\Delta\tau = 300$ ч) и образца F5 модельной системы L-Asp – L-Lys 2 : 1 (катализатор – 2 экв конц H_2SO_4 , $t = 130^\circ\text{C}$, $\Delta\tau = 300$ ч) в D_2O , снятые при 600 МГц: а – смесь полимеров после щелочного гидролиза и подкисления образца F8; б – ^1H , ^1H COSY-ЯМР-спектр смеси полимеров образца F8 после щелочного гидролиза и подкисления; в – исходная смесь полимеров образца F5 до обработки; г – ^1H , ^1H COSY-ЯМР-спектр смеси полимеров образца F5 после щелочного гидролиза и подкисления

состава, полисукцинимидов с включением Lys и PSI (рис. 2 в), а после обработки реакционной смеси в ^1H -ЯМР-спектре наблюдались суперпозиция сигналов полипептидов Lys-Asp переменного состава, поли-Asp и концевое Asn (слабо). ^1H , ^1H COSY-ЯМР-спектры смеси полимеров после щелочного гидролиза для обоих образцов (рис. 2 б, г) подтвердили наличие интересующих нас сигналов протонов.

Основным результатом ЯМР-исследований продуктов прогревания смеси аминокислот в твердой фазе является однозначное доказательство образования пептидных связей.

Масс-спектрометрия продуктов поликонденсации аминокислот

Масс-спектрометрический анализ проводили на комбинированном масс-спектрометре Finnigan LTQ FT (Thermo Electron, Германия), состоящем из масс-

спектрометра ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (ИЦР ПФ) со сверхпроводящим соленоидом 7 Тесла и высокочувствительной линейной квадрупольной ионной ловушки. Масс-спектры регистрировали в режиме ИЦР ПФ, в качестве методов ионизации использованы электроспрей (ESI) и метод лазерной десорбции/ионизации из матрицы (MALDI). Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили с использованием тандемной масс-спектрометрии в сочетании с высокоэффективной жидкостной хроматографией (HPLC-MS/MS), включающей предварительное фракционирование образцов на нанопотоочном высокоэффективном жидкостном хроматографе Agilent 1100 (Agilent, США) с последующим анализом фракций – измерением точных масс в масс-спектрометре ИЦР ПФ и измерением спектров столкновительно-индуцированной фрагментации (CID) в линейной квадрупольной ионной ловушке.



Рис. 3. Концевые группы полимеров, определенные при расшифровке масс-спектров образцов

Масс-спектрометрический анализ полученных продуктов реакции серий А-Д и К-Н показал, что реакционные смеси содержали продукты поликонденсации аминокислот (пептиды) и непрореагировавшие исходные аминокислоты. Для исследования состава полученных реакционных смесей, содержащих минорные количества пептидов (не выше 2–5 % по данным ^1H -ЯМР-спектроскопии), использовали масс-спектрометрию ИЦР ПФ, в качестве методов ионизации был использован электроспрей (см. табл. 5 и табл. 6). Попытка применения HPLC-MS/MS к данным реакционным смесям привела к потере характеристических пиков части соединений в масс-спектрах.

В качестве примера полученных результатов HPLC-MS/MS образцов серии G приведены данные для образца G1 (см. табл. 4, рис. 7 и рис. 8). Для определения состава полимеров серий G и F требовалось подобрать условия измерения масс-спектров. Было показано, что необходимо регистрировать как положительные, так и отрицательные ионы образцов, причем степень разбавления образца очень сильно влияла на определение состава смеси. При масс-спектрометрическом анализе сложной смеси полимеров и пептидов лучшим методом ионизации оказался электроспрей, так как подобрать подходящую матрицу в случае использования MALDI для столь разнородных по природе смесей продуктов не удалось. Результаты масс-спектрометрического анализа показали, что в реакционной смеси, полученной из смеси Lys и Asp, встречаются и структуры, содержащие в своем составе аспарагиновую кислоту, а не сукцинимидный фрагмент, даже после 300 часов нагрева. Этого не наблюдалось для образцов, состоящих только из аспарагиновой кислоты. Можно предположить, что вначале идет спонтанная полимеризация аспарагиновой кислоты с последующей циклизацией цепи в полисукцинимид. Необходимо отметить, что наиболее вероятными концевыми группами полимеров являлись Lys и сукцинимидная группы (см. рис. 3),

что согласуется с ранее проведенным исследованием методами ЯМР (Matsubara *et al.*, 1997, 1998; Nakato *et al.*, 1998).

Для подтверждения наличия пептидных связей и расшифровки структуры для отдельных ионов в масс-спектре применяли метод идентификации ионов при помощи tandemной масс-спектрометрии, используя в качестве способа фрагментации метод диссоциации, индуцированной столкновениями (CID).

На рис. 4 приведены масс-спектры образца F1 и образца F8. На верхнем масс-спектре образца F1 (рис. 4 А) хорошо виден период 97, соответствующий сукцинимидному остатку. На масс-спектрах образца F8 (рис. 4 Б, В) показано наличие в конечной реакционной смеси до обработки периодов 97, характерных для остатков сукцинимидов в полимерной цепи, при этом следует отметить, что при регистрации отрицательных ионов масса таких полисукцинимидных производных увеличивается по сравнению с регистрацией положительных ионов. На рис. 4 Г показан масс-спектр полимерной смеси образца F8 после обработки и подкисления с регистрацией положительных ионов: период 115 однозначно свидетельствует о наличии остатков аспарагиновой кислоты как звеньев полимерной цепи, но соотношение α - и β -изомеров нами не определялось. При расшифровке масс-спектров установлено, что после подкисления высушенного осадка из образца F7 и F8 получается полиаспарагиновая кислота порядка 20–23 звеньев (при регистрации отрицательных ионов) или 17–18 звеньев (при регистрации положительных ионов) для одного и того же образца. Это означает, что при измерении подобных масс-спектров необходима регистрация как положительных, так и отрицательных ионов. Для подтверждения наличия пептидных связей и расшифровки структуры для отдельных ионов в масс-спектре применяли метод идентификации ионов при помощи tandemной масс-спектрометрии, используя в качестве способа ионизации CID (рис. 5).

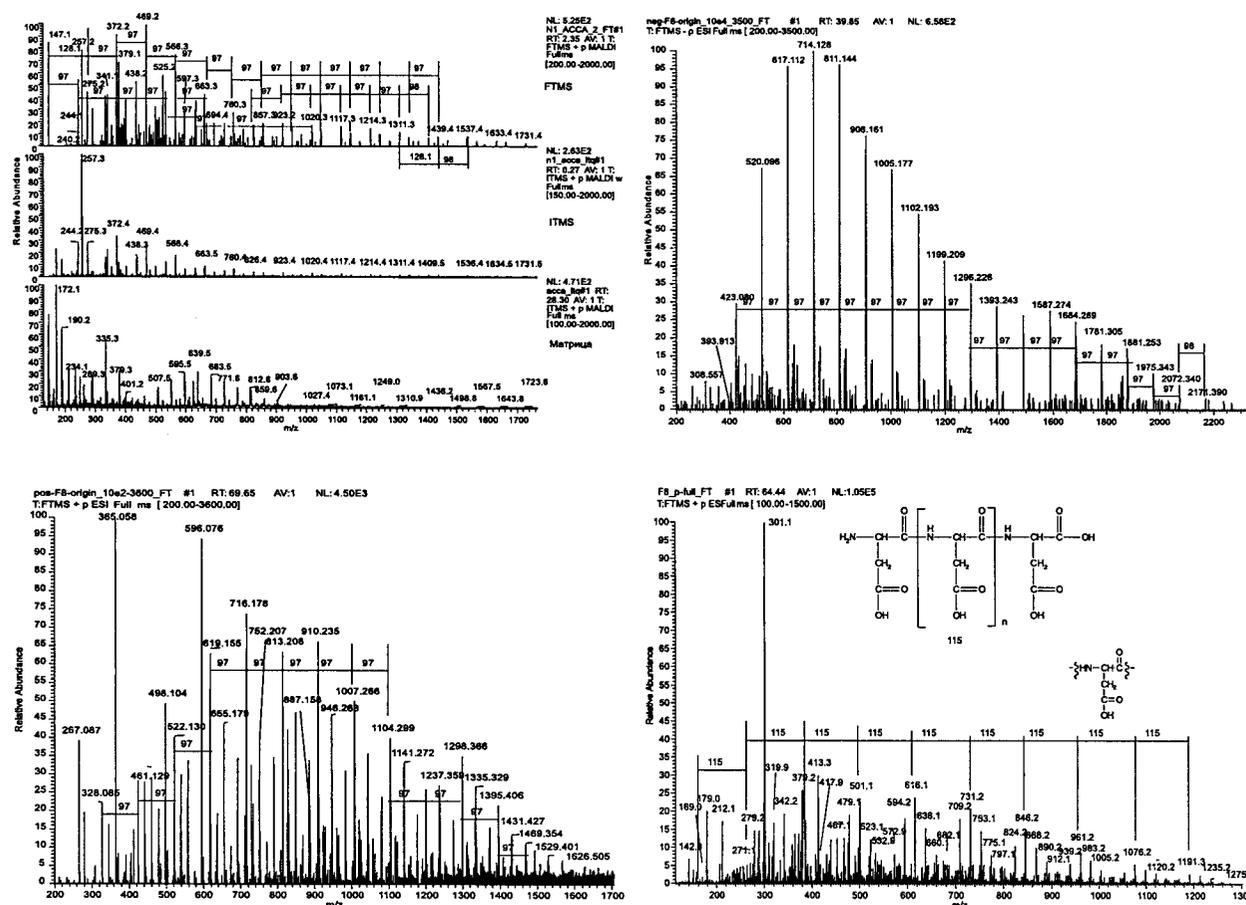
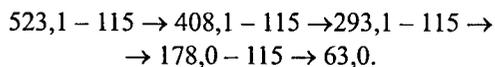


Рис. 4. Масс-спектры образца F1 (смесь L-Lys и L-Asp) и образца F8 после 300 ч нагрева до и после щелочного гидролиза и подкисления реакционной смеси: а – реакционная масса образца F1 до щелочного гидролиза и подкисления реакционной смеси с использованием MALDI с преобразованием Фурье при регистрации положительных ионов (верхний спектр) и масс-спектр образца F1 (Asp-Lys) с использованием MALDI и квадрупольной ловушки при регистрации положительных ионов (средний спектр), а также масс-спектр фона (нижний спектр); б – реакционная масса образца F8 (Asp) до щелочного гидролиза и подкисления реакционной смеси с регистрацией отрицательных ионов; в – реакционная масса образца F8 (Asp) после нагрева до щелочного гидролиза и подкисления реакционной смеси с регистрацией положительных ионов; г – реакционная смесь образца F8 (Asp) после 300 часов нагрева, щелочного гидролиза и подкисления реакционной смеси с регистрацией положительных ионов

Для ионов, соответствующих пикам 523, 293 и 275, в масс-спектре реакционной массы образца F8 после щелочного гидролиза и подкисления (рис. 4 Г) характерно несколько путей распада, поскольку либо родительский ион, либо вторичный ион – продукт распада родительского иона, может быть отнесен к нескольким соединениям. Для всех ионов характерны следующие составляющие: остаток сукцинимиды с молекулярной массой 97, остаток Asp с молекулярной массой 115, молекулы воды, ионы Na. Интерпретация молекулярных масс 45, 63 и 81 неоднозначна. Можно предположить, что молекулярная масса 45 соответствует этиламину, а ион с молекулярной массой 63 является комбинацией молекул этиламина и воды.



На основании расчетов по точным массам веществ можно также предположить, что однозарядный ион 178 представляет собой динатриевую соль

аспарагиновой кислоты, протонированную по аминогруппе, поскольку при обработке образца F8 был использован большой избыток щелочи. Явление образования ионов такого типа не является типичным процессом при использовании электроспрея в качестве метода ионизации и требует более детального исследования.

Для ионов 501,1 и 271,2 подтверждена пептидная природа: масса 501,1 соответствует иону $[\text{NH}_2\text{-Asp-Asp-Asp-OH} + \text{Na}]^+$, масса 386,08 соответствует иону $[\text{NH}_2\text{-Asp-Asp-Asp-OH} + \text{Na}]^+$, масса 271,18 соответствует иону $[\text{NH}_2\text{-Asp-Asp-OH} + \text{Na}]^+$, а масса 156,0 соответствует иону $[\text{Asp} + \text{Na}]^+$ (рис. 5): $501,1 - 115 \rightarrow 386,08 - 115 \rightarrow 271,2 - 115 \rightarrow 156,0 - 22 (\text{Na}^+) \rightarrow 134$.

Для масс-спектров реакционных смесей образцов F1, F2 и F3 до обработки получены данные, подтверждающие образование пептидных связей при нагреве смесей аминокислот. Для масс-спектров характерны следующие составляющие: остаток сукци-

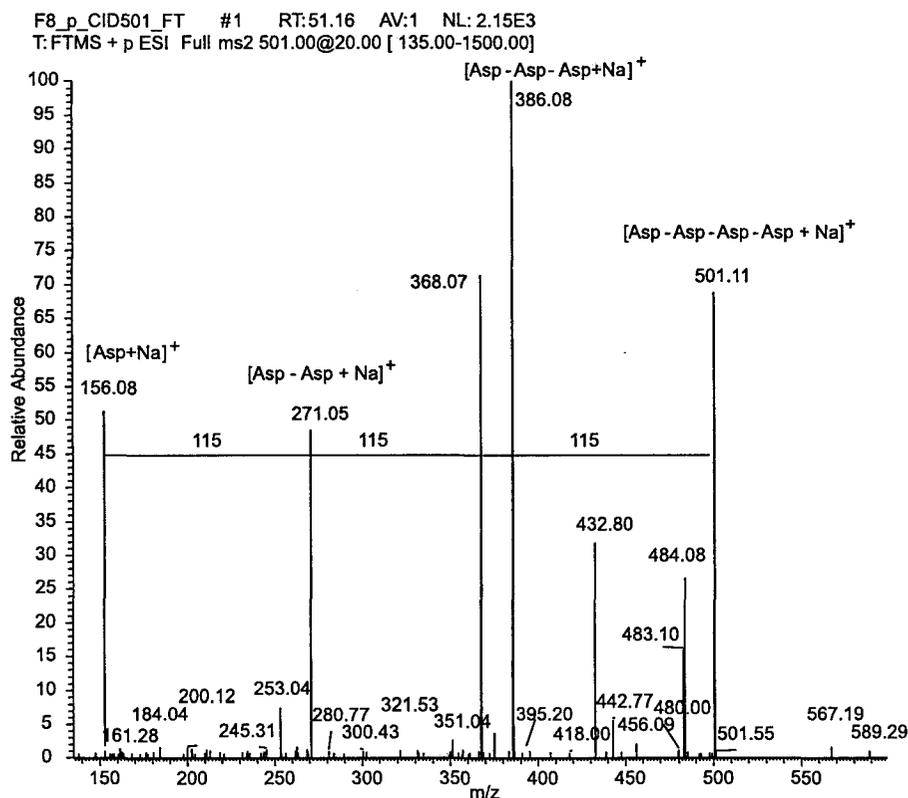


Рис. 5. Использование тандемной масс-спектрометрии для подтверждения пептидной природы пика 501,11 в масс-спектре образца F8 (Asp) после 300 ч нагрева, щелочного гидролиза и подкисления реакционной смеси с регистрацией положительных ионов

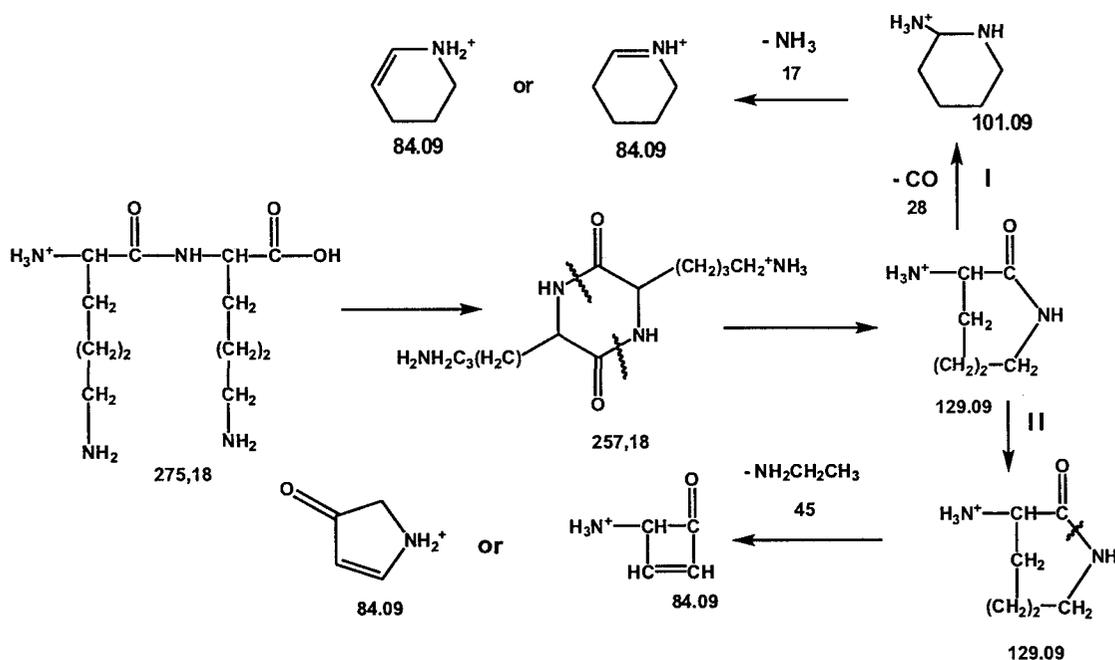


Рис. 6. Вероятный путь распада иона 257,2

нимиды с молекулярной массой 97, остаток Asp с молекулярной массой 115, остаток Lys с молекулярной массой 128, молекулы воды, ионы Na. Пик 469,4 соответствует катиону $[\text{NH}_2\text{-Lys-бис(сукцинимидил)-Lys-OH+H}]^+$: $469,4 - 128,1 \rightarrow 341,3 - 97 \rightarrow 244,0 - 97 \rightarrow 147$.

Предполагается, что пик 257,18 относится к дикетопиперазину, образуемому в процессе нагрева из 2-х молекул лизина с отщеплением двух молекул воды. Возможны два пути распада данного соединения, приводящие к массе 84,09: путь I включает разрыв двух амидных связей с последующим выбросом мо-

лекулы CO и молекулы NH₃ и получением либо 3,4,5,6-тетрагидропиридиниевого иона, либо 1,4,5,6-тетрагидропиридиниевого иона: 275,18 – H₂O → → 257,18 – 128,09 → 129,09 – CO → 101,09 – NH₃ → → 84,09; путь II включает разрыв двух амидных связей с последующим выбросом молекулы этиламина (с молекулярной массой 45, NH₂-CH₂-CH₃) и двумя возможными вариантами конечного иона: 275,2 – H₂O → 257,2 – 128,1 → 129,1 – 45 → 84,1 (рис. 6).

На основании расчетов *ab initio*, выполненных с использованием NucleChem8.0, показано, что существование 3,4,5,6-тетрагидропиридиниевого иона и 4-кето-2-пирролинииевого иона в условиях проведения эксперимента более предпочтительно.

Таким образом, следует отметить, что при анализе подобных смесей методами масс-спектрометрии ИЦР ПФ необходима регистрация как положительных, так и отрицательных ионов, а также применение нескольких методов ионизации и фрагментации ионов для получения более достоверной информации о составе смеси.

Полимеризация аминокислот в твердой фазе в изотермических условиях – ограниченное число структур и эволюция в процессе синтеза

Был проведен подбор условий образования полимерных (пептидных) цепей для абиогенного термического синтеза в модельных системах в периодическом режиме в присутствии катализаторов – минеральных кислот (концентрированные серная или соляная кислоты) или основания (гидроксида натрия). Аминокислоты L-Lys и L-Asp были взяты в соотношении 1 : 1, без растворителя (воды), с добавлением различных эквивалентов серной и соляной кислот, гидроксида натрия и просто небольшого количества воды (см. выше). Пробы образцов для анализа отбирали через определенное время нагрева реакционной смеси (12 или 24 часа). Мониторинг проводили при помощи ТСХ. Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили с использованием tandemной масс-спектрометрии в сочетании с высокоэффективной жидкостной хроматографией (см. выше). Следует отметить, в основном были получены производные полиаспарагиновой кислоты – полисукцинимиды с небольшим количеством остатков лизина и небольшие количества пептидов: для образца G1 (2 эквивалента серной кислоты) получены полимеры, содержащие от 2 до 12–13 остатков при 278 часах нагрева, для образца G2 (3 эквивалента серной кислоты) количество остатков в полимерах – от 2 до 8–11 при 278 часах нагрева. Для образца G3 (в качестве катализатора взята соляная кислота): получали как производные полиаспарагиновой кислоты, так и обычные пептиды достаточно разнообразного состава, которые при дальнейшем нагревании претерпевали циклизацию с получением производных по-

лиаспарагиновой кислоты, – после 278 часов нагрева в смеси наблюдали преимущественно полимеры, содержащие от 2 до 7–8 звеньев (возможна деструкция концевого фрагмента). Для образца G4 (без катализатора), в основном, наблюдали кластеры аминокислот, можно отметить лишь предполагаемую начальную полимеризацию аспарагиновой кислоты на уровне шумов – от 2 до 6–8 (очень слабые сигналы) остатков. Для образца G5 (NaOH в качестве катализатора) наблюдали в масс-спектре только пептиды (ди-, три-, тетра- и пентапептиды) при отсутствии циклизации аспарагиновой кислоты, причем количество пептидов не превышало 2–5 % (по данным ¹H-ЯМР-спектроскопии). Условия проведения опытов представлены в табл. 2.

Известно, что ранее были получены полимеры – полисукцинимиды высокого молекулярного веса как производные полиаспарагиновой кислоты, с использованием в качестве катализатора фосфорной кислоты при температурах свыше 160° С в атмосфере азота и невысоком вакууме (Matsubara *et al.*, 1997, 1998; Nakato *et al.*, 1998). Последующий щелочной гидролиз этих полисукцинимидов и определение структуры полученных полиаспарагиновых кислот при помощи методов ЯМР показал наличие различных концевых фрагментов, часть которых была не определена (Matsubara *et al.*, 1997, 1998; Nakato *et al.*, 1998).

Нами была предпринята попытка определения точной структуры и идентификации концевых фрагментов полученных полимеров из смеси аминокислот и только из Asp при помощи методов масс-спектрометрии ИЦР ПФ.

Время, в течение которого происходят процессы поликонденсации аминокислот, определяет состав продуктов полимеризации. С течением времени система эволюционирует в сторону уменьшения разнообразия и числа возможных структур.

В качестве примера в табл. 4 приведены составы смесей продуктов для проб 4 и 9 образца G1 серии G (см. методики), полученные при расшифровке масс-спектров ИЦР ПФ и HPLC-MS/MS с использованием электроспрея как способа ионизации образцов. Пробы 4 и 9 отличались лишь временем нагрева: для пробы 4 – 104 часа нагрева при 130° С, для пробы 9 – 278 часов нагрева при 130° С. При сравнении полученных продуктов в образце G1 в зависимости от времени нагрева при одинаковой температуре нагрева можно отметить, что с увеличением времени нагрева увеличивается длина цепи в серии 3 и серии 5. В твердой фазе при непрерывном нагревании происходят процессы распада нестабильных структур и возникновение новых. При увеличении времени нагрева наблюдается сужение спектра разнообразия продуктов: исчезает серия 6 (см. табл. 4, рис. 7 и рис. 8).

Для структур одной и той же серии были определены последовательности остатков аминокислот или их производных. С помощью программ обработки

Таблица 4

Состав смеси продуктов образца G1 (пробы 4 и 9),
определенных методом HPLC-MS/MS

№ п/п	Кол-во остатков	Формула* **	Массы [M+H] ⁺
1	2	3	4
серия 0			
1	2	DK	262,1409
2	3	DKD	377,16783
серия 1			
3	4	DddK	456,1736
4	5	DdddK	553,19
5	6	DddddK	650,2064
6	7	DdddddK	747,2228
7	8	DddddddK	844,2391
8	9	DdddddddK	941,2555
9	10	DdddddddK	1038,272*
10	11	DdddddddK	1135,288
11	12	DdddddddK	1232,305
12	13	DdddddddK#	1329,31
серия 2			
13	2	KD	262,1409
14	3	KDK	390,23585
15	4	KDdK	487,25223
16	5	KDddK	584,2686
17	6	KDdddK	681,28498
18	7	KDddddK	778,30135
19	8	KDdddddK	875,31773
20	9	KDddddddK	972,3341
21	10	KDdddddddK	1069,3505
22	11	KDdddddddK##	1166,3669
серия 3			
23	2	Kd	244,1303
24	3	KdK	372,2253
25	3	Kdd	341,1467
26	3	KdD	359,1573
27	4	KddK	469,2417
28	4	Kddd	438,1631
29	5	Kdddd	535,1795
30	5	KdddK	566,258
31	6	Kdddd	632,1958
32	6	KddddK	663,2744
33	7	Kdddddd#	729,2122
34	7	KddddddK	760,2908
35	8	Kddddddd#	826,2286
36	8	KdddddddK	857,3072
37	9	Kddddddd#	923,245
38	9	KdddddddK	954,3235
39	10	Kddddddd#	1020,261

№ п/п	Кол-во остатков	Формула* **	Массы [M+H] ⁺
1	2	3	4
40	11	Kddddddd#	1117,278
41	12	Kddddddd#	1214,294
серия 4			
42	2	KK	275,2089
серия 5			
43	2	DD	249,0644403
44	3	DDK	377,16783
45	4	DDdK	474,18421
46	5	DDddK	571,20058
47	6	DDdddK	668,21696
48	7	DDddddK	765,23333
49	8	DDdddddK	862,24971
50	9	DDddddddK	959,26608
51	10	DDdddddddK	1056,2825
52	11	DDdddddddK	1153,2988
53	12	DDdddddddK	1250,3152
серия 6			
54	4	DDKK##	505,2628
55	5	DDKKd##	602,2792
56	6	DDKKdd##	699,2955
57	7	DDKKddd##	796,3119
58	8	DDKKddd##	893,3283

* d – остаток сукцинимиды;

** – продукты, помеченные индексом #, идентифицированы при времени реакции 278 часов и не идентифицированы при времени реакции 104 часа; продукты, помеченные индексом ##, идентифицированы при времени реакции 104 часа и не идентифицированы при времени реакции 278 часов.

масс-спектров было проведено секвенирование de Novo и определены относительные вероятности для всех структур, представленных на рис. 7 и рис. 8. Пептиды KD и DD могут быть исходными соединениями для ряда представленных серий: KD – для серий 2 и 3, DD – для серий 1 и 5. Возможно, пептиды серии 6 получены из дипептидов DD и KK, не исключая возможности последовательного наращивания пептидной цепи (рис. 7, проба 4 образца G1). Вероятно, часть пептидов и их производных, включающих фрагмент KK, слишком незначительна, и при использовании HPLC-MS-MS нами не обнаружены структуры с таким фрагментом, хотя при предварительной расшифровке масс-спектров без использования HPLC подобные структуры были выявлены.

Анализ полученных продуктов реакции в серии G (образцы G1–G5) показал, что наиболее эффективным катализатором процесса является концентрированная серная кислота.

На основании результатов проведенных исследований по выбору условий образования полимерных

Образец G1 (проба 4, 104 ч)
(смесь L-Lys - L-Asp 1:1)

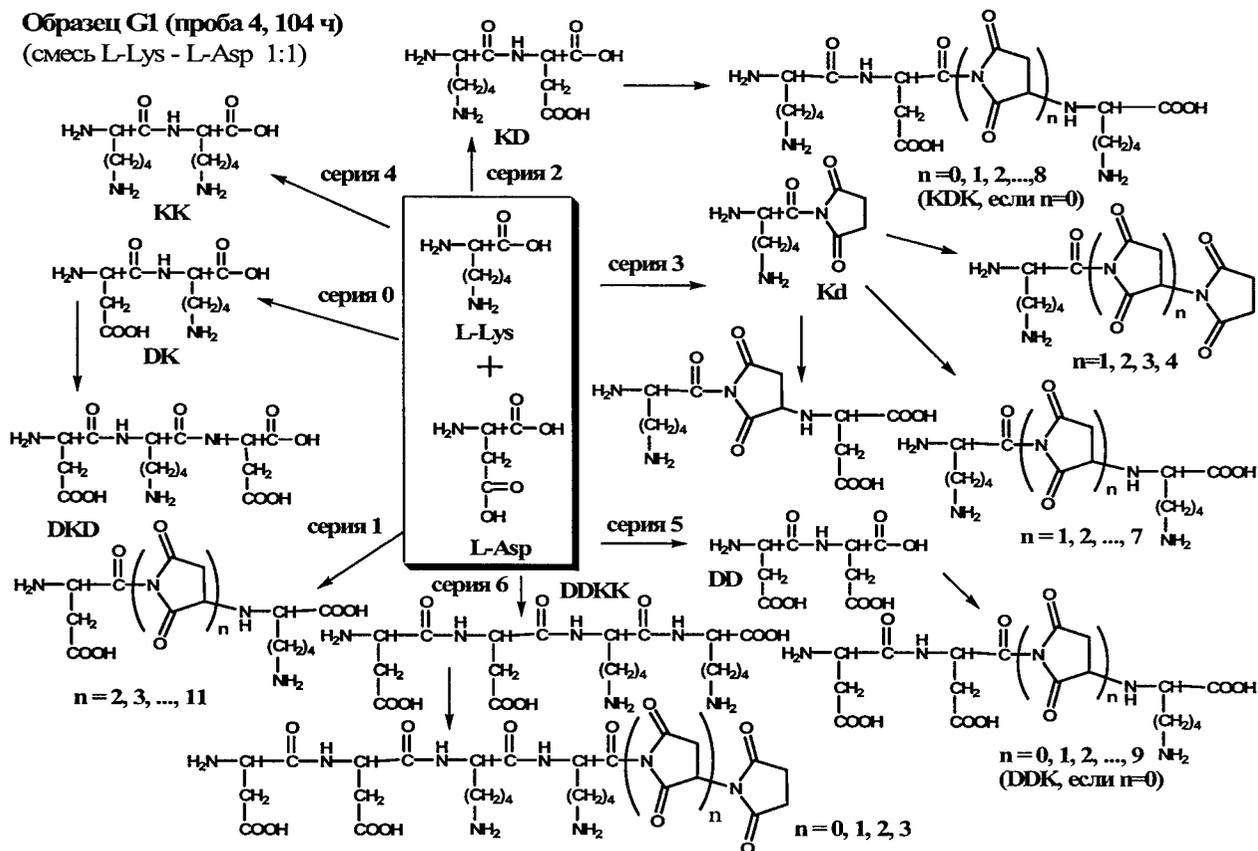


Рис. 7. Состав полученной полимерной смеси образца G1 (проба 4)

Образец G1 (проба 9, 278 ч)
(смесь L-Lys - L-Asp 1:1)

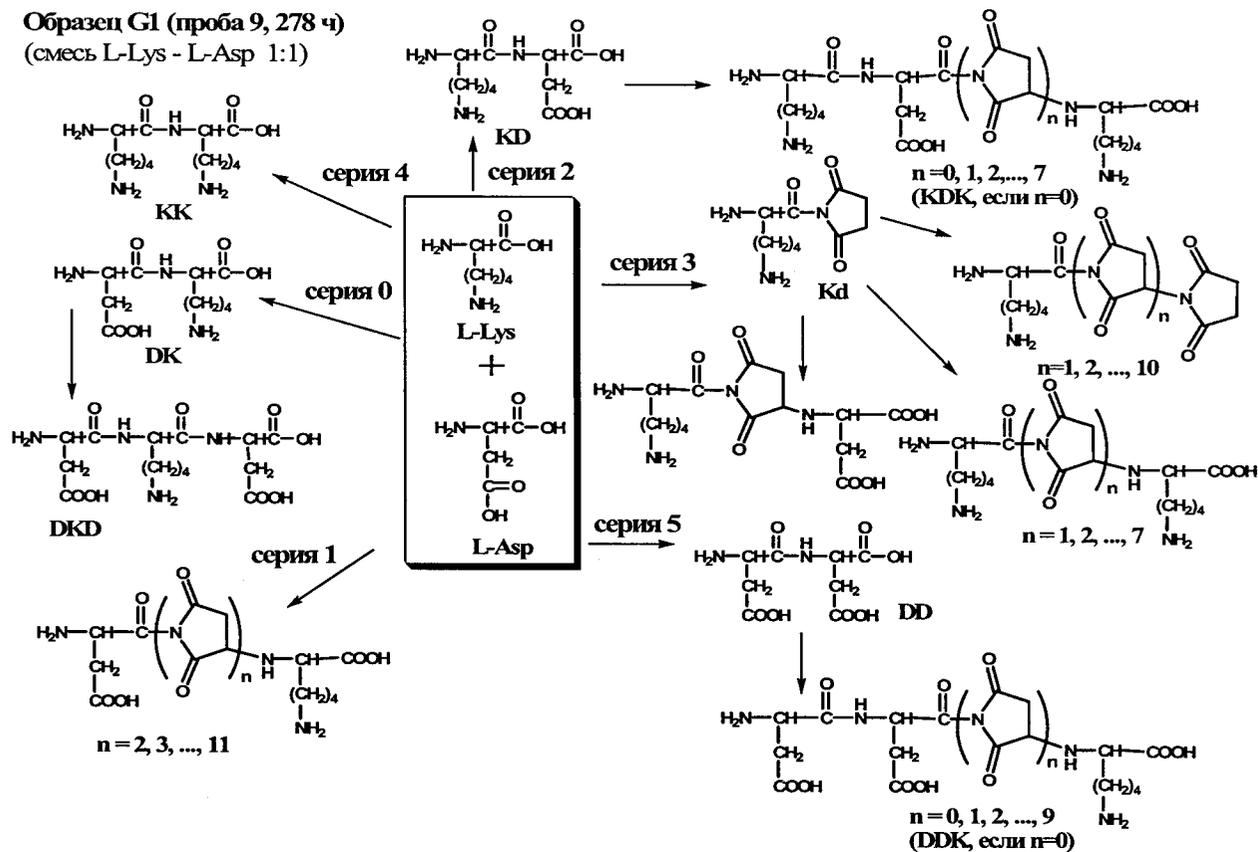


Рис. 8. Состав полученной полимерной смеси образца G1 (проба 9)

структур с массой больше 1000 Да (серия G) с целью увеличения выхода продуктов поликонденсации нами было исследовано влияние концентрированной серной кислоты на синтез полипептидов и полимеров в системе Lys-Asp (серия F) с добавлением 2-х, 3-х и 4-х эквивалентов серной кислоты при нагревании без растворителя при 130° С в течение длительного времени (138–300 ч) (см. методику). Были взяты сухие аминокислоты L-Lys и L-Asp в соотношении 1 : 1, 1 : 2, а также только L-Asp – для сравнения и контроля.

Образцы F1–F9 были проанализированы (проба 2 – 138 час нагрева, проба 3 – 300 час нагрева). По данным ТСХ реакционные смеси образцов F1 и F3 содержали Asp, Lys, полисукцинимид и различные полимерные продукты реакции, тогда как в образцах F7 и F8 были Asp и полисукцинимиды. Количество полимеров в образцах серии F после обработки было следующим: в образце F1 (2 эквивалента серной кислоты) получено 0,18 г полимерной смеси из 0,51 г обрабатываемой реакционной смеси; в образце F3 (3 эквивалента серной кислоты) получено 0,22 г полимерной смеси из 0,5 г обрабатываемой реакционной смеси; в образце F7 (2 эквивалента серной кислоты) получено 0,3 г полимерной смеси из 0,5 г обрабатываемой реакционной смеси; в образце F8 (4 эквивалента серной кислоты) получено 0,3 г полимерной смеси из 0,65 г обрабатываемой реакционной смеси.

При использованных нами условиях полимеризации наблюдается образование набора производных пептидов – полисукцинимидов в случае только L-Asp и полисукцинимидных фрагментов в продуктах в случае смеси L-Asp с L-Lys. Более того, наблюдается образование в небольших количествах этиламина и дикетопиперазинов. При щелочном гидролизе образцов после окончания нагрева были получены полиаспарагиновые кислоты переменного состава с различными концевыми группами, такими как остаток лизина, остаток аспарагина, остаток аспарагиновой кислоты, и, возможно, остаток этиламина. До щелочного гидролиза и подкисления исходной смеси продуктов наблюдается преимущественное наличие остатков лизина и аспарагиновой кислот, сукцинимидного и 3-амино-сукцинимидного фрагментов (см. рис. 6). Исходя из результатов гидролиза, следует отметить, что при использовании 3-х эквивалентов серной кислоты для смеси аминокислот (образец F3) количество смеси полученных полимерных продуктов было больше, чем при использовании 2-х эквивалентов серной кислоты для смеси аминокислот (образец F1) (0,22 г и 0,18 г соответственно, из 0,5 г исходной массы). Для контрольных образцов, содержащих только Asp, при использовании 2 эквивалентов серной кислоты в качестве катализатора для смеси аминокислот (образец F7) количество смеси полученных полимерных продуктов было больше, чем при использовании 4 эквивалентов серной кислоты для смеси аминокислот (образец F8) (0,3 г из 0,5 г исходной массы и 0,3 г из 0,65 г исходной массы).

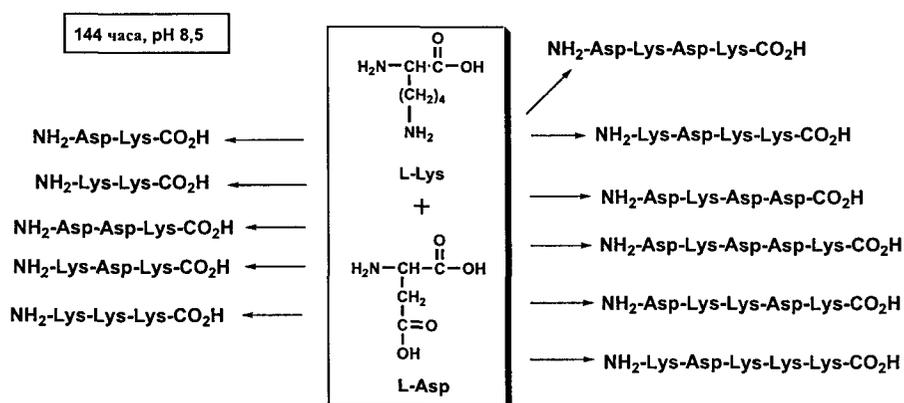
Было показано, что количество остатков в пептидах достигает 21–23 в случае использования только Asp (образцы F7 и F8), а для смеси аминокислот при использовании 2-х эквивалентов серной кислоты как катализатора количество остатков достигает 14–20 (для образца F1) и 10–12 (для образца F3). Можно заметить, что уменьшение количества аминокислотного компонента в смеси приводит к полимерам с меньшим количеством остатков в цепи.

Проведенные опыты позволяют сделать ряд важных выводов:

1. Процессы поликонденсации с образованием пептидных связей идут в относительно мягких условиях, в температурных режимах 120–130° С. Данные масс-спектрометрии подтверждают данные ЯМР-анализа.
2. Набор получаемых продуктов существенным образом зависит от условий проведения процесса. При использовании серной кислоты в качестве катализатора наблюдается циклизация аспарагиновой кислоты в полимерной цепи с образованием сукцинимидных фрагментов или полисукцинимидных участков цепи при увеличении времени нагрева. В щелочных условиях процессы идут с образованием нормальных пептидов, содержащих аспарагиновую кислоту со свободной γ -карбоксовой группой, при отсутствии сукцинимидных фрагментов.
3. Не наблюдается статистического включения аминокислот в полипептидные цепи. Количество синтезированных цепей существенно меньше статистически возможных. Если принять, что число возможных вариантов структур задается соотношением α^β , где α – число букв кода, β – длина цепи (часть пептидов составлена из двухбуквенного кода – K, D или K, d, часть – из трехбуквенного кода – K, D, d), то общее число потенциально возможных вариантов структур для представленных в табл. 4 образцов равно 3472980. Фактически, по окончании процесса синтеза зафиксировано всего лишь 58 структур.
4. При протекании реакции даже в изотермических режимах происходит эволюция системы с исчезновением ряда структур при увеличении времени процесса. Так, при инкубации системы в течение 278 часов исчезает продукт KDdddddddK и целая серия продуктов: DDKK, DDKKd, DDKKdd, DDKKddd, DDKKdddd. Эти продукты были однозначно идентифицированы при 104 часах инкубации.

Синтез пептидов в термоциклическом режиме. Комплементарность

Нами было проведено исследование абиогенного термического синтеза в модельных системах в циклическом режиме.



60 возможных вариантов структур, получено 11 структур.

Рис. 9. Состав смеси пептидов, полученной в режиме термоцикла из смеси L-Lys – L-Asp (1 : 1) (образец L98к, 9 циклов, pH 8,5, 120° С, 144 часа нагрева)

Процесс включает следующие стадии:

- 1) приготовление исходной смеси аминокислот (L-Lys – L-Asp и L-Arg – L-Asp) в воде при pH 4,5 и pH 8,5;
- 2) отбор аликвоты раствора в стеклянный стакан с нагревом в термостате до 120–130° С, испарение воды, получение твердой фазы;
- 3) нагрев твердой фазы в течение 12–24 часов, поликонденсация в твердой фазе;
- 4) охлаждение до комнатной температуры, добавление аликвоты исходного раствора аминокислот.

Далее – многократное повторение этого цикла до полного расходования исходной смеси аминокислот.

Хроматографический анализ конечных образцов каждой серии (L-Lys-L-Asp и L-Arg-L-Asp) показал присутствие значительных количеств исходных аминокислот, а также ряда нингидрин-положительных пятен, отличающихся по R_f от исходных соединений. Масс-спектрометрические и ¹H-ЯМР-спектроскопические анализы проводили, как выше описано.

В этих условиях – режиме полимеризации в твердой фазе при относительно невысокой температуре и малых временах инкубации, – происходила поликонденсация аминокислот с образованием ряда полипептидов: от дипептидов до пентапептидов и практически отсутствовали побочные продукты (дикетопиперазины, сукцинимидные фрагменты, амины и др.), которые были получены в условиях термического синтеза в твердой фазе (см. выше). В табл. 5 и 6 приведены составы смесей пептидов, полученных в режиме термоцикла, с указанием масс заряженного иона – рассчитанной теоретически и экспериментальной. Состав смеси и аминокислотная последовательность индивидуальных пептидов были установлены с помощью хромато-масс-спектрометрического анализа (см. также рис. 9 и рис. 10).

По данным ¹H-ЯМР-спектроскопии общий выход продуктов поликонденсации для приведенных смесей не превышал 2–5 %. Возможно, образуются и пептиды с более высокой степенью полимеризации, но в таких количествах, которые практически не детектируются в условиях эксперимента.

В режимах статистически равновероятного синтеза из двух аминокислот возможно образование 4-х дипептидов, 8-ми трипептидов, 16-ти тетрапептидов и 32-х пентапептидов, т. е. всего 60-ти вариантов структур. В случае смеси L-Lys-L-Asp было идентифицировано 11 пептидов, тогда как в случае смеси L-Arg – L-Asp было идентифицировано 7 пептидов. При этом

Таблица 5

Состав смеси пептидов, полученной в режиме термоцикла из смеси L-Lys – L-Asp (1 : 1) (образец L98к, 9 циклов, pH 8,5, 120° С, 144 часа нагрева)

Н (число остатков аминокислот)	Аминокислотная последовательность пептидов	[M _{теорет.} ⁺ + H] ⁺	[M _{эксп.} ⁺ + H] ⁺
2	KK	275,2089	275,2076
2	DK	262,1409	262,1396
3	DDK	377,1678	377,1663
3	KDK	390,2358	390,2342
3	KKK	403,3039	403,3024
4	DKDK	505,2628	505,2607
4	KDKK	518,3308	518,3293
4	DKDD	492,1948	492,2012
5	DKDDK	620,2897	620,2425
5	DKKDK	633,3577	633,2874
5	KDKKK	646,4258	646,3554

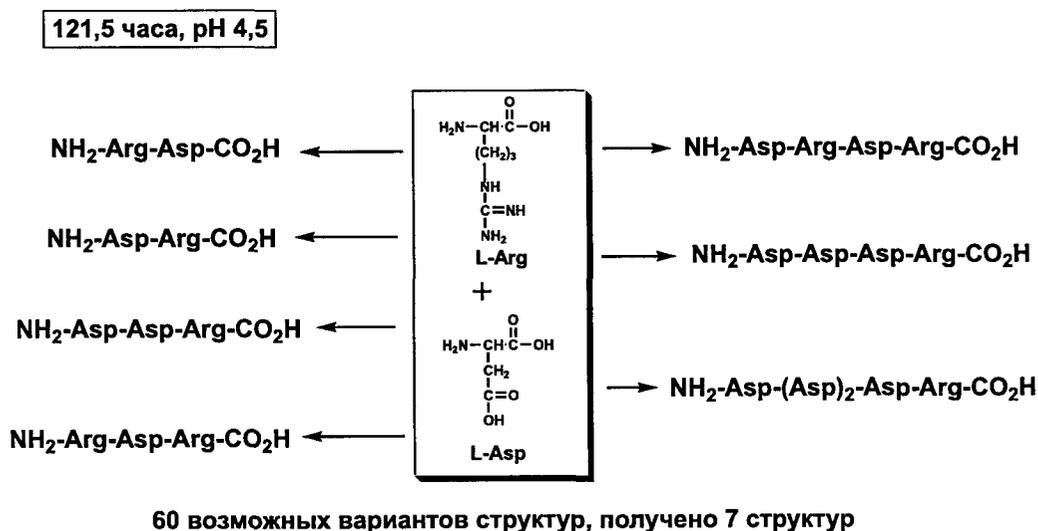


Рис. 10. Состав смеси пептидов, полученной в режиме термоцикла из смеси L-Arg – L-Asp (1 : 1) (образец С51к, 7 циклов, pH 4,5, 120° С, 121,5 часа нагрева)

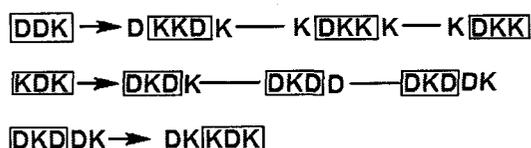
Таблица 6

Состав смеси пептидов, полученной в режиме термоцикла из смеси L-Arg – L-Asp (1 : 1) (образец С51к, 7 циклов, pH 4,5, 120° С, 121,5 часа нагрева)

N (число остатков аминокислот)	Аминокислотная последовательность пептидов	[Mтеорет. + H] ⁺	[M эксп. + H] ⁺
2	RR	331,2212	331,2201
2	DR	290,147	290,1459
3	DDR	405,174	405,1728
3	RDR	446,2481	446,2470
4	DRDR	561,2751	561,2892
4	DDDR	520,2009	520,2151
5	DDDDR	635,2279	635,2422

в смеси продуктов из L-Lys и L-Asp практически нет «независимых» пептидов, поскольку 10 пептидов из 11 имеют комплементарное сродство друг к другу.

Комплементарное сродство по «тройкам»:



Комплементарное сродство по «четверкам»:



Указанные пептиды способны образовывать комплексы друг с другом за счет комплементарных «солевых» мостиков.

Заключение

Предложена концепция предбиологической эволюции макромолекул, объясняющая феномен селекции макромолекул – драматического уменьшения вариантов структур макромолекул в процессе предбиологической эволюции, роль полимерных катализаторов, возникновение информационных молекул. Основой модели являются процессы поликонденсации трифункциональных мономеров в режиме термоцикла (циклического изменения температуры в области фазового перехода воды). Синтез полимерных молекул идет в твердой фазе с участием супрамолекулярных взаимодействий мономеров с матрицей первично образованного полимера. Термоцикл обеспечивает термодинамические возможности протекания всех стадий процесса, при этом все реакции идут самопроизвольно.

Рассмотрено несколько сценариев развития событий (эволюционно-сегрегационный, участие процессов гидролиза полимеров, возникновение катализаторов и автокаталитический процесс). Появление каталитических функций у макромолекулярных структур драматическим образом уменьшает время перехода к моноструктурным полимерным системам. Сделаны теоретические оценки времен эволюции при различных величинах параметра «конкурентного преимущества».

Экспериментальная проверка развитой кинетической теории была проведена на базе исследования процессов синтеза пептидов из смесей противоположно заряженных аминокислот – (Asp, Lys), (Arg, Asp).

Показано, что процессы абиогенного синтеза пептидов идут в относительно мягких температурных режимах, при этом синтезируется существенно меньше вариантов структур пептидов по сравнению с возможным статистическим набором. В процессе синтеза в твердой фазе происходит эволюция системы с исчезновением ряда наиболее неустойчивых пептидов. Проведение синтеза пептидов в режиме термоцикла показало, что идет селекционный процесс с образованием комплементарных цепей, что соответствует представлениям развитой кинетической теории.

Таким образом, созданные теоретические представления и полученные экспериментальные данные объясняют предбиологическую эволюцию макромолекул и возникновение жизни.

Литература

- Варфоломеев С. Д. (2005) Химическая энзимология. М.: Академия.
- Варфоломеев С. Д., Гуревич К. Г. (2001) Активные центры ферментов: структура, архитектура, механизмы реакций // Изв. РАН. Сер. Хим. № 12. С. 1629–1639. (Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2001. 50. 1709).
- Варфоломеев С. Д., Гуревич К. Г. (1999) Биокинетика. М.: ФАИР-ПРЕСС.
- Варфоломеев С. Д., Упоров И. В., Гариев И. А. (2005) Каталитические центры гидролаз – структура и каталитический цикл // Успехи хим. 2005. Т. 74. С. 67–83. (Russ. Chem. Rev. 2005. 74. С. 67–83).
- Виноградова С. В., Васнев В. А. (2000) Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука.
- Галимов Э. М. (2001) Феномен жизни. М.: URSS.
- Семчиков Ю. Д. (2003) Высокомолекулярные соединения (Макромолекулярные соединения). М.: Академия.
- Чайковский Ю. В. (2003) Эволюция. М.: ЦСИ ИИУТ РАН.
- Эйген М., Шустер П. (1982) Гиперцикл. Принципы самоорганизации молекул. М.: Мир.
- Эйген М. (1973) Самоорганизация материи и эволюция биологических молекул. М.: Мир. (*Eigen M. Self-Organization of Matter and the Evolution of Biological Macromolecules. Springer Verlag, Berlin, 1971. P. 214.*)
- Chen F., Yang D. (2007) Condensation of amino acids to form peptides in aqueous solution induced by the oxidation of sulfur (IV): An oxidative model for prebiotic peptide formation // *Orig. Life Evol. Biosph.* V. 37. № 1. P. 47–54.
- Commeyras A., Collet H., Boiteau L. et al. (2002) Prebiotic synthesis of sequential peptides on the Hadean beach by a molecular engine working with nitrogen oxides as energy sources // *Polym. Int.* V. 51. P. 661–665.
- Joyce G. F. (1989) RNA evolution and the origin of life // *Nature.* V. 338. P. 217–224.
- Kaufman S. A. (1993) The origin of order Self organization and Selection in Evolution. Oxford: Oxford Univ. Press.
- Matsubara K., Nakato T., Tomida M. (1997) ^1H and ^{13}C NMR Characterization of Poly(succinimide) Prepared by Thermal Polycondensation of L-Aspartic Acid // *Macromolecules.* V. 30. № 8. P. 2305–2312.
- Matsubara K., Nakato T., Tomida M. (1998) End Group and Irregular Structure Analysis in Thermally Prepared Sodium Polyaspartate by ^1H and ^{13}C NMR Spectroscopy // *Macromolecules.* V. 31. № 5. P. 1466–1472.
- Nakato T., Yoshitake M., Matsubara K., Tomida M. (1998) Relationships between Structure and Properties of Poly(aspartic acid)s // *Macromolecules.* V. 31. № 7. P. 2107–2113.
- Popa R. (2004) Between Necessity and Probability: Searching for the Definition and Origin of Life. *Adv. Astrobiol. Biogeophys.* Springer-Verlag: Berlin Heidelberg.
- Orgel L. E. (1973) The Origins of Life: Molecules and Natural Selection. New York: John Wiley.
- Orgel L. E. (1986) RNA Catalysis and the origin of life // *J. Theor. Biol.* V. 123. P. 127–149.
- Orgel L. E. (1989) Was RNA the first genetic Polymer? // *Evolutionary tinkering in gene expression / M. Glunfer-Manago (Ed). London: Plenum Press. P. 215–224.*
- Orgel L. E. (1992a) Molecular replication and the origin of life // *Nature.* V. 358. P. 203–209.
- Orgel L. E. (1992b) Polymerization on the rock: Theoretical introduction // *Origins life Evol. Biosphere.* V. 28. P. 227–234.
- Orgel L. E. The origin of life – How long did it take? // *Origins life Evol. Biosphere.* V. 28. P. 91–96.
- Orgel L. E. (1973) The Origins of Life: Molecules and Natural Selection. New York: John Wiley.
- Szaflarski W., Nierhaus K. H. (2007) Question 7: Optimized Energy Consumption for Protein Synthesis // *Orig. Life Evol. Biosph.* V. 37. P. 423–428.
- Varfolomeev S. D. (2007) Kinetic models of the prebiological evolution of macromolecules. Thermocycle as the motive force of the process // *Mendeleev Commun.* V. 17. № 1. P. 7–9.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОЗНИКНОВЕНИЯ ГЕНЕТИЧЕСКОГО КОДА

В. А. Дементьев

*Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН
dementiev@geokhi.ru*

Выполнены компьютерные эксперименты, предназначенные для логической проверки внутренней согласованности всех химических и биологических представлений, заложенных в предложенную Э. М. Галимовым теорию возникновения генетического кода. Создана компьютерная модель химического мира, в который включены только аминокислоты, нуклеиновые основания и АТФ. Наложены известные ограничения на реакционные способности этих молекул. Показано, что в условиях хаотического теплового движения модель самопроизвольно устремляется к упорядочению. Последнее проявляется в накоплении полипептидов и полинуклеотидов, представленных символически в виде линейных текстов. С течением времени длины текстов растут, и появляются повторяющиеся тексты, несмотря на постоянное разрушающее действие теплового движения. Такое явление можно считать моделью процесса возникновения предбиологического генетического кода.

1. Постановка проблемы

Раскрытие природы генетического кода – фундаментальная проблема естествознания. Построение предлагаемой компьютерной модели основано на принципах, изложенных в монографии (Галимов, 2001). Они состоят в следующем:

- Жизнь с момента ее зарождения представляет собой эволюционирующую систему ограничений, налагаемых на свободу взаимодействий в системе. Совокупность ограничений, характеризующих систему, определяет меру ее упорядочения.
- Ограничения проявляются в селективности, установлении определенных или предпочтительных путей взаимодействия, т. е. в тех свойствах, которыми наделены катализаторы, в том числе биологические – ферменты.
- В мире органических соединений нет более эффективного инструмента упорядочения, чем пептиды. В силу разнообразия возможных конфигураций и образования вторичных и третичных структур цепочки аминокислот могут служить катализаторами, обладающими исключительной селективностью. Высокоупорядоченное состояние современных организмов обусловлено тем, что практически все химические реакции в организме управляются белковыми ферментами.
- Однако упорядочение, основанное на эволюции только пептидов, не имеет перспективы, поскольку пептиды не способны к самокопированию. С другой стороны, нуклеотидные цепочки,

например РНК, могут реплицироваться, но обладают слабыми по сравнению с пептидами селективными (каталитическими) свойствами. Эволюционируя по пути возрастающего упорядочения, жизнь нашла путь к разрешению этой коллизии. Копирование пептидов происходит через посредство нуклеотидов. Для этого каждая аминокислота должна найти свое отражение в виде комбинации нуклеотидов. Тогда последовательность аминокислот может воспроизводиться, используя репродуктивные свойства последовательности нуклеотидов.

Настоящая работа представляет собой попытку компьютерной имитации этого процесса. Задача состояла в том, чтобы, ограничив реакционные способности частиц небольшим числом простых правил и предоставив им возможность взаимодействовать, уяснить, будет ли при этом происходить эволюционирующее упорядочение. Достаточными признаками последнего предложено считать прогрессирующее удлинение полимерных цепей и увеличение числа копий одноименных полимеров (содержащих одинаковые линейные «тексты», составленные из аминокислот, либо из кодонов). При этом не вводятся дарвиновские правила естественного отбора.

Для того чтобы этот механизм начал действовать, прежде всего, необходим посредник, который мог бы ставить в соответствие аминокислоту и группу нуклеотидов (фактически три нуклеотида – кодон). Такой посредник в современных организмах существует – это транспортная рибонуклеиновая кислота (*t*-РНК). Сложившийся в ходе эволюции механизм трансляции в организмах весьма сложен. Он осуществляется на рибосоме, образованной несколь-

кими РНК и десятками белков. Синтез белка происходит на матричной РНК (*m*-РНК), к которой *t*-РНК прикрепляется участком, несущим три нуклеотида (антикодон), комплементарных кодону матричной РНК. Распознавание аминокислоты осуществляется при помощи фермента *аминоацил-t-РНК-синтетазы*. Образование комплекса синтетазы с аминокислотой активируется АТФ. В добиологическом мире, на ранней Земле, такого сложного механизма не было. Но в примитивной форме соответствующие функции могли проявиться очень рано, и их можно имитировать на компьютере, вводя в модель химического мира частицы типа полипептидов и полинуклеотидов определенной структуры и приписывая им необходимые свойства.

Наиболее простые, легко синтезируемые абигенно, аминокислоты, которые, очевидно, были наиболее распространены в предбиологическом мире, кодируются, как известно, сочетанием двух нуклеотидов. Третий может быть любым из четырех типов нуклеотидов, составляющих РНК: глицин – GG[A/C/G/U], аланин – GC[A/C/G/U], валин – GU[A/C/G/U], серин – UC[A/C/G/U], лейцин CU[A/C/G/U], треонин – AC[A/C/G/U]. В квадратных скобках указан третий нуклеотид в соответствующем кодоне. Исключение составляют две относительно простые и распространенные аминокислоты, которые, тем не менее, кодируются тремя значимыми нуклеотидами: аспарагиновая кислота – GA[U/C] и глутаминовая кислота – GA[A/G]. Однако, возможно, в примитивном мире эти аминокислоты не различались (структурно они близки) и кодировались одинаково: GA[A/C/G/U].

Более сложные аминокислоты кодируются триплетом нуклеотидов. Большинство из них также имеет вырождение, а именно, два сходных триплета, отличающиеся только третьим нуклеотидом в кодоне, кодируют одну и ту же аминокислоту. К ним относятся: гистидин CA[U/C], глутамин – CA[A/G], аспарагин AA[U/C], лизин – AA[A/G], фенилаланин – UU[U/C], тирозин – UA[U/C], цистеин – UG[U/C]. Лишь метеонин и триптофан кодируются триплетами неоднозначно: AUG и UGG – соответственно.

Подобная закономерность наводит на мысль, что первоначально кодирование осуществлялось дублетом, может быть, даже синглетом нуклеотидов. Однако дублетное соответствие нуклеотидов и аминокислот не могло эволюционно преобразоваться в триплетное. Если бы даже дублетный код возник, он не эволюционировал бы в триплетный, а скорее, был бы вытеснен последним, допускающим большую возможность упорядочения. Поэтому мы полагаем, что в получившем развитие варианте жизни изначально возникли, в силу, возможно, случайных обстоятельств, условия, ведущие к триплетному кодированию. В то же время распознавание α -синтетазой полинуклеотида, несущего специфический кодон, могло быть достаточным, если распознавались лишь только два первых нуклеотида в кодоне.

Компьютерное исследование всех указанных процессов было осуществлено в рамках двух моделей. Модель I была ориентирована на проведение поисковых исследований и позволяла наглядно представлять себе происходящие процессы на экране монитора персонального компьютера. В связи с таким требованием модель была ограничена в объеме представляемых данных. Модель II была ориентирована на проведение более масштабных исследований с накоплением большой статистики. Это потребовало написания нового варианта программы, чтобы вывести расчеты на суперкомпьютер МВС-1000. В работе приводятся результаты двух серий компьютерных экспериментов, выполненных с двумя вариантами моделей.

2. Описание модели I

Указанные выше принципы можно формализовать в модели следующим образом:

- Пусть имеется множество аминокислот (α_i), представленных 20 аминокислотами, встречающимися в белковых ферментах живых организмов.
- Пусть имеется множество нуклеотидов A_i представляющих 4 нуклеотида, встречающиеся в РНК (A, U, G, C). Для удобства последующих операций, положим, что нуклеотиды изначально представлены в виде триплетов, так что A_i – одна из 64 возможных комбинаций из четырех по три.
- Пусть имеется возможность соединения аминокислот между собой и нуклеотидов между собой. Считаем, что реакция присоединения возможна только с участием АТФ (Galimov, 2004). Поэтому ее, как участника, в модель не вводим, имея в виду, что любая реакция типа $\alpha + \beta = \alpha\beta$ успешна только, если $\alpha + \text{АТФ} = \alpha\text{АТФ}$; $\beta + \alpha\text{АТФ} = \alpha\beta + \text{АДФ} + \text{P}_i$.
- Имеются частицы Not, моделирующие присутствующий природе процесс дезинтеграции и упрощения в результате столкновения частиц, участвующих в тепловом движении.
- Условие стационарности предполагает, что компоненты, израсходованные в ходе образования нового продукта, восполняются.
- Упорядочение выражается в росте размера полимеров $\prod_i^n \alpha_i$ и в их возрастающей способности влиять на ход процессов в системе по мере роста размера.
- Полимеры типа $\prod_i^n \alpha_i$ не способны к самовоспроизведению.
- Полимеры типа $\prod_i^k A_i$ способны к самовоспроизведению, но не могут влиять на какие-либо процессы в системе.

Поскольку модель имеет дело с символами и с линейными текстами из этих символов, а не с реальными химическими свойствами соединений, моделирование химических особенностей соединений будем производить условно, назначая число символов в цепи или определенное сочетание α_i в $\prod_i^n \alpha_i$ и A_i в $\prod_i^k A_i$.

Введем следующие правила:

1. Полипептид $\prod_i^n \alpha_i$ начиная с $n \geq 4$ (условно) способен катализировать соединение двух полинуклеотидных фрагментов. Возникновение комплекса $\prod_{i=1}^n \alpha_i$ и $\prod_{i=1}^k A_i$ разрешает присоединение к $\prod_{i=1}^k A_i$ другого полинуклеотида, содержащего текст nA_i . Фактически возникает расширение полинуклеотида до $\prod_{i=1}^{k+n} A_i$. Так формируется пул неcodированных РНК.
2. Полипептид $\prod_i^n \alpha_i$ начиная с $n \geq 4$ (условно), если он содержит две дважды повторяющиеся аминокислоты подряд (условно), т. е. $\alpha\beta\gamma\alpha$, играет роль *полимеразы*, т. е. образование комплекса $\prod_{i=1}^n A_i$ с таким полипептидом разрешает возникновение копии данного полинуклеотида.
3. Полипептид $\prod_i^n \alpha_i$, начиная с $n \geq 5$, если он содержит на обоих концах аминокислоту α_i , образует комплекс с ней, т. е. играет роль *аминоацил- t -РНК-синтетазы*.
4. Если в цепи некоторого полинуклеотида возникли два триплета, являющиеся кодоном и антикодоном, то этот полинуклеотид может быть распознан α_i -синтетазой, которая образует с ним комплекс, несущий α_i -аминокислоту. При этом на ранних стадиях эволюции двух первых нуклеотидов в кодоне было достаточно для распознавания. С другой стороны, антикодон этого полинуклеотида может образовать связь с комплементарным ему триплетом свободной РНК. Полинуклеотид, приобретший эти свойства, выполняет функцию *t -РНК*.
5. Полинуклеотид, к которому прикрепилась t -РНК, служит матрицей (m -РНК) для построения полипептида, так что, если к соседнему кодону присоединится новая t -РНК, то предшествующая высвобождается, возникает пептидная связь между соседними α_i , и так до завершения всего построения. Если соответствующая R_{α_i} еще отсутствует в пуле, то полинуклеотид функцию

матрицы выполнить не может и уничтожается при столкновении с частицей Not. Если все R_{α_i} , необходимые для построения полипептида на данной матрице, имеются в пуле, то для экономии времени не будем ожидать последовательного построения, а получим соответствующий полипептид сразу.

6. Если полипептид выстроен на матрице полинуклеотида по правилу (5), то полинуклеотид и полипептид разделяются. Возникший полипептид может участвовать в процессах, включенных в правила (1), (2), (3).
7. Полученный по правилу (5) полипептид, в отличие от возникших путем случайного соединения α_i , является кодированным, так как ему соответствует его полинуклеотидный «имидж». Придадим этому полипептиду свойство быть эффективной *полимеразой* по отношению к соответствующему полинуклеотиду, например, пусть условно одна встреча кодированного полипептида с кодирующим его полинуклеотидом приводит к появлению n -числа копий последнего.

Таким образом, правила (1), (2), (3), (7) реализуют свойства полипептидов производить упорядочивание, правила (2) и (7) реализуют способность полинуклеотидов к самокопированию, а правила (3), (4) и (5) представляют механизм, посредством которого эти свойства объединяются в единый процесс эволюционирующего упорядочения.

Следует подчеркнуть, что предлагаемая модель принципиально не включает каких-либо критериев отбора. Отсутствие отбора – подчеркивается постоянным введением в систему исходных частиц по мере их вовлечения в усложняющиеся структуры. Таким образом, предлагаемая модель имитирует поведение открытой неравновесной системы, взаимодействующей с окружающей средой, откуда в моделируемую систему поступают необходимые строительные материалы.

3. Описание программы I

Программа, названная gem, построена по принципу клеточного автомата. Имитация химического мира выполняется на квадратном поле размером 200×200 клеток. Клетки содержат частицы тех типов, которые были описаны выше. Пустые клетки имитируют фон. Программа случайным образом выбирает экземпляры A_i и α_i из рабочих словарей и частицы Not и распределяет их по полю.

Рабочие словари создаются программой при ее инициализации. Программа имитирует самопроизвольное возникновение частиц, которые могли бы распознавать структурное соответствие при встрече

ча. Имеется в виду, что молекулы распознают друг друга в химической реакции только при определенном геометрическом соответствии их эквипотенциальных поверхностей. Такие поверхности в программе кодируются изображающими шестнадцатеричными числами. Изображающее число частицы X обозначено как $\#X$. Шестнадцатеричная запись числа отмечена буквой H . В программе изначально задана информация о том, что в природе нашлись четыре попарно комплементарных нуклеотида: А, С, G, U. Этим частицам приписаны четырехзначные изображающие числа: $\#A = H5555$, $\#C = H3333$, $\#G =$

$H0F0F$, $\#U = H00FF$, которые введены в программу в качестве инициализирующих данных.

Программа строит словарь кодонов в виде всех комбинаций из четырех нуклеотидов по три. Каждый кодон в словаре определяется своим порядковым номером и двенадцатизначным изображающим числом, в котором объединены все разряды изображающих чисел входящих в кодон нуклеотидов. Например, один из кодонов лейцина – CUG – изображается числом $\#CUG = H333300FF0F0F$. Программа строит словарь из всех 64 возможных кодонов, которые в качестве A_i вводятся в рабочий словарь.

A = &H5555 ~A = &HAAAA
C = &H3333 ~C = &HCCCC
G = &H0F0F ~G = &HFF0F
U = &H00FF ~U = &HFFF0

Таблица аминокислот и их кодонов

N	Name	K1	K2	K3	k1	k2	k3
1	Gly	G	G	A C G U	&HFF0F	&HFF0F	&H8000
2	Ala	G	C	A C G U	&HFF0F	&HCCCC	&H8000
3	Val	G	U	A C G U	&HFF0F	&HFFF0	&H8000
4	Leu	C	U	A C G U	&HCCCC	&HFFF0	&H8000
21	Leu	U	U	A G	&HFFF0	&HFFF0	&HA0A0
4	Leu	C U	U	A C G U	&HCC00	&HFFF0	&H8000
5	Ile	A	U	A C U	&HAAAA	&HFFF0	&H8800
6	Phe	U	U	C U	&HFFF0	&HFFF0	&HCC00
7	Pro	C	C	A C G U	&HCCCC	&HCCCC	&H8000
8	Trp	U	G	G	&HFFF0	&HF0F0	&HF0F0
9	Ser	U	C	A C G U	&HFFF0	&HCCCC	&H8000
22	Ser	A	G	C U	&HAAAA	&HF0F0	&HCC00
9	Ser	A U	CG	A C G U	&HAA00	&HC0C0	&H8000
10	Thr	A	C	A C G U	&HAAAA	&HCCCC	&H8000
11	Met	A	U	G	&HAAAA	&HFFF0	&HF0F0
12	Asn	A	A	C U	&HAAAA	&HAAAA	&HCC00
13	Gln	C	A	A G	&HCCCC	&HAAAA	&HA0A0
14	Cys	U	G	C U	&HFFF0	&HF0F0	&HCC00
15	Asp	G	A	C U	&HF0F0	&HAAAA	&HCC00
16	Glu	G	A	A G	&HF0F0	&HAAAA	&HA0A0
17	Tyr	U	A	C U	&HFFF0	&HAAAA	&HCC00
18	His	C	A	C U	&HCCCC	&HAAAA	&HCC00
19	Lys	A	A	A G	&HAAAA	&HAAAA	&HA0A0
20	Arg	C	G	A C G U	&HCCCC	&HF0F0	&H8000
23	Arg	A	G	A G	&HAAAA	&HF0F0	&HA0A0
20	Arg	A C	G	A C G U	&H8888	&HF0F0	&H8000
24	Trm	U	G	A	&HFFF0	&HF0F0	&HAAAA
25	Trm	U	A	A G	&HFFF0	&HAAAA	&HA0A0
21	Trm	U	A G	A G	&HFFF0	&HA0A0	&HA0A0

Примечания:

&Hx – восьмеричная запись числа x

&H5 = 0101

&H3 = 0011

&HF = 1111

&HC = 1100

&HA = 1010

&H8 = 1000

&HA = 1010

~&HA = 0101 = &H5

| = логическое OR

~ = логическое NOT

Далее программа строит словарь частиц, которые структурно соответствуют кодонам. Для упрощения полагаем, что для распознавания α_i -аминоацил-*t*-РНК-синтетазой соответствующей t - R_{α_i} существенным является вид кодона-антикодона, который последняя несет. В современных системах структурное соответствие может быть более сложным. Каждую частицу, претендующую представлять комплекс α_i -аминоацил-*t*-РНК-синтетазы, изображаем также двенадцатизначным числом и требуем, чтобы структурное соответствие комплекса соответствующему кодону распознавалось с помощью условия: логическое произведение изображающих чисел комплекса и кодона должно быть равно нулю. Это означает, что выступу на поверхности одной молекулы (двоичная единица) может соответствовать только впадина (двоичный ноль) на поверхности другой взаимодействующей молекулы. Совпадение двух впадин не мешает взаимодействию, а лишь немного его ослабляет.

Программа генерирует последовательность случайных изображающих чисел. Каждое новое число испытывается на соответствие какому-либо из кодонов. Отбираются те числа, которые соответствуют одному или нескольким кодонам. Преимущество отдается числам, соответствующим нескольким кодонам. Для упрощения алгоритма и ускорения работы программы мы приписываем найденное изображающее число комплекса и самой аминокислоте. Например, найдется случайное число HCCCCFF008000. Оно даст ноль при логическом умножении на #CUG. То же самое будет получаться и при испытании чисел #CUA, #CUC, #CUU. Так обнаружится вырожденный код комплекса с лейцином. Заодно находится условное изображающее число самого лейцина, его порядковый номер в словаре и ссылки на номера тех кодонов, которые кодируют лейцин.

Эксперименты с данной программой показали, что получение каждого нужного изображающего числа в результате генерации сразу двенадцатизначного шестнадцатеричного числа требует необозримого машинного времени. Если же поручить программе подобрать сначала первую четверку разрядов (соответствие первому нуклеотиду в кодоне), закрепить успех, а затем таким же образом подбирать вторую и, наконец, третью четверку разрядов, то на всю инициализацию уходят секунды.

Нумерация частиц позволяет программе работать с числами, а не с символьными изображениями частиц, участвующих в реакциях. При выдаче окончательных результатов прохождения реакций могут быть восстановлены символьные изображения получающихся полипептидов и полинуклеотидов.

После инициализации работа программы состоит в выполнении шагов, имитирующих течение исторического времени. На каждом шаге программа случайным образом находит в поле две частицы и проверяет, способны ли они взаимодействовать друг с другом. Шаг считается состоявшимся, если нашлась

подходящая пара частиц и реакция проведена. Реакции проводятся по описанным выше правилам с учетом структурных соответствий, найденных при инициализации. Если короткие цепи полипептидов или полинуклеотидов включаются в более сложные комплексы, то программа добавляет в поле случайные аминокислоты или кодоны из словарей, поддерживая начальное количество частиц этих типов. Так имитируется открытость моделируемой химической системы – ее стационарное состояние.

4. Эксперименты с программой I

В результате компьютерного моделирования были установлены следующие закономерности.

Правило, допускающее удлинение (катализируемое) цепи нуклеотидов, приводит к появлению структур R_{α_i} (рис. 1). Рост длины увеличивает вероятность одновременного появления в составе полинуклеотида комплементарных триплетов – кодона и антикодона, т. е. появления R_{α_i} в соответствии с правилом (4). Какой конкретно аминокислоте α_i будет соответствовать R_{α_i} в природе определяется согласованием свойств R_{α_i} и *аминоацил- t -РНК- α_i -синтетазы*. В программе это соответствие устанавливается на основе рабочего словаря.

Отметим, что соответствие аминокислот и триплетов нуклеотидов, отвечающее существующему генетическому коду, не навязано модели, а генерируется программой.

Поскольку требования к каталитическим свойствам полипептида, сшивающего полинуклеотидные фрагменты Π_A (правило 2) достаточно мягкие ($n \geq 4$, однократно встречающееся удвоение α_i), в системе формируется значительный пул промежуточных ком-

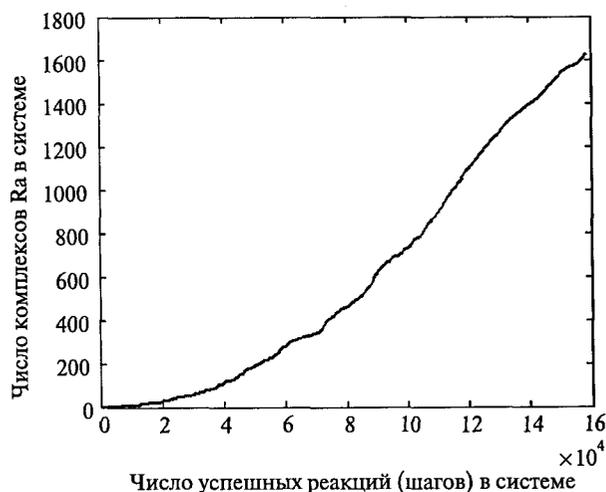


Рис. 1. Динамика накопления комплексов R_{α}

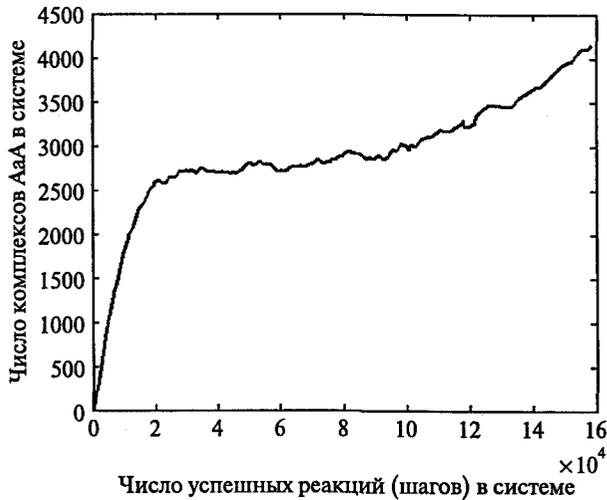


Рис. 2. Динамика накопления комплексов АаА

плексов $\Pi_A \Pi_\alpha \Pi_A$ (рис. 2). Поэтому значительная часть материала оказывается вовлеченной в это промежуточное состояние. Если сделать требования более жесткими, например, установить, что полипептид, катализирующий процесс (сшивания), должен обладать более редким сочетанием или большим числом мономеров α_i , то размер пула уменьшается, но при этом существенно замедлится динамика накопления пула R_{α_i} .

На приведенных ниже рисунках показаны результаты одного из экспериментов. В начальном состоянии в модели насчитывалось 400 кодонов, 400 аминокислот и 50 горячих частиц. Предварительные эксперименты показали, что такое начальное состояние обеспечивает наилучшую динамику самоорганизации мира. Более холодный мир (число горячих частиц заметно меньше 50) не развивается, поскольку возникающие сложные комплексы цепей не разделяются ударами горячих частиц на индивидуальные длинные цепи. Более горячий мир (число горячих частиц заметно больше 50) развивается очень медленно, поскольку возникающие длинные цепи интенсивно разрушаются ударами горячих частиц. Эти наблюдаемые в компьютерном эксперименте закономерности согласуются с тем, что биологические процессы осуществляются в сравнительно узком интервале температур.

Процесс трансляции последовательности нуклеотидов в полипептидную последовательность, т. е. возникновение кодированных полипептидов, начинается с задержкой, обусловленной действием правила (5). Только после того, как возникло множество R_{α_i} , охватывающее большинство участвующих в процессе видов α_i , процесс накопления кодированных $\Pi \alpha_i$ начинает стремительно нарастать (рис. 2).

Постепенно нарастает длина и число кодированных полипептидов (рис. 3), т. е. происходит эволюционирующее упорядочение.

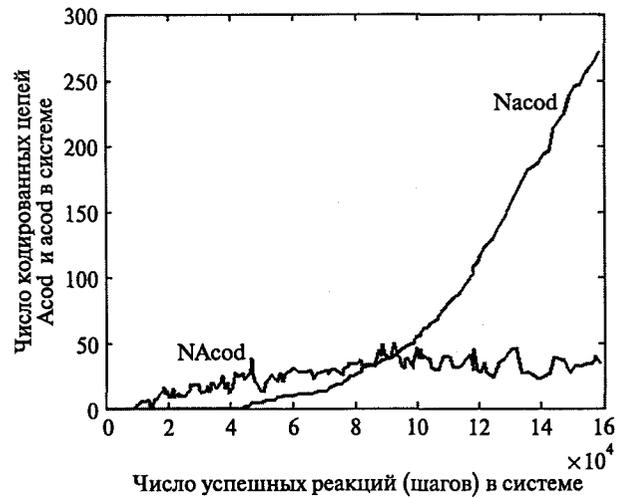


Рис. 3. Динамика накопления кодированных цепей полинуклеотидов Асод и полипептидов асод

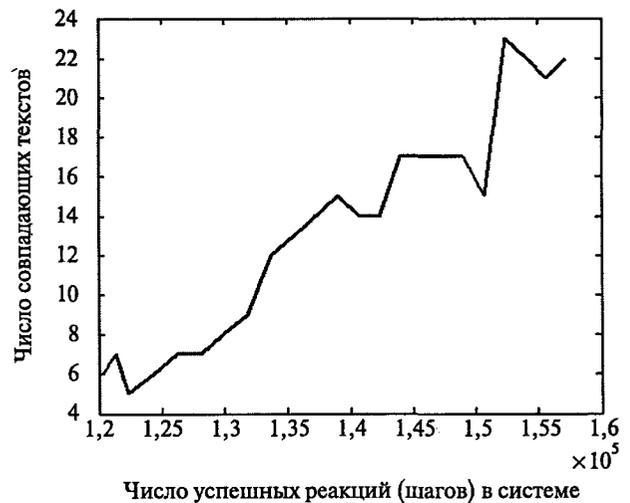


Рис. 4. Динамика накопления совпадающих текстов в кодированных цепях полипептидов

Происходит увеличение числа одноименных (т. е. имеющих одну и ту же последовательность аминокислот) полипептидов (рис. 4), т. е. осуществляется опосредованное производство копий полипептидов. Ниже приведена распечатка анализа совпадений текстов в длинных цепях полипептидов. Для первого найденного случая совпадений даны подробные пояснения обозначений, а далее приведены результаты без пояснений.

Шаг 157 147, совпадений текстов 22

Текст полипептида с номером $i = 7$ и длиной $l_i = 17$
Совпал с текстом полипептида с номером $j = 15$
и длиной $l_j = 17$

Вот текст полипептида с номером $j = 15$
SerPheLeuLeuProSerGlnAlaArgArgThrProValLeu
ValGlyIle, а текст полипептида с номером $i = 7$ не приводится. Он такой же.

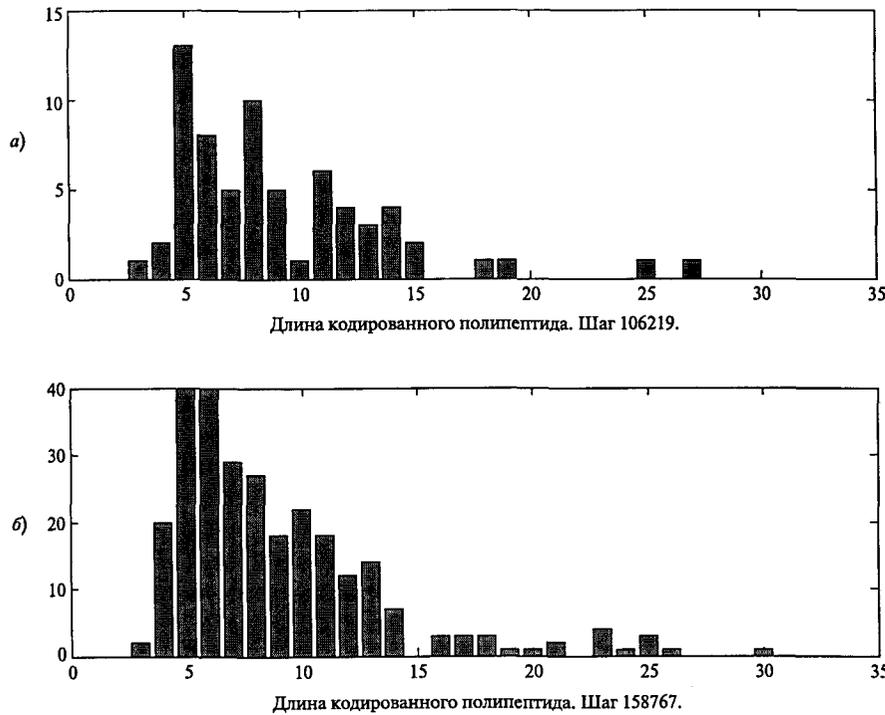


Рис. 5. Гистограмма распределения длин кодированных «полипептидов» с увеличением числа шагов программы: а) шаг 106 219, б) шаг 158 767

$i = 8$	$li = 11$	$j = 113$	$lj = 11$
SerArgHisHisCysIleSerGluTyrAlaSer			
$i = 11$	$li = 5$	$j = 190$	$lj = 5$
TrpHisProGluTyr			
$i = 23$	$li = 7$	$j = 222$	$lj = 7$
ArgAlaGlyValGlyLeuSer			
$i = 30$	$li = 6$	$j = 367$	$lj = 6$
AsnArgProValSerArg			
$i = 41$	$li = 9$	$j = 239$	$lj = 9$
ValLeuAsnValProIleThrSerMet			
$i = 65$	$li = 8$	$j = 169$	$lj = 11$
GlnThrAlaArgGlyArgLysSer			
$i = 67$	$li = 6$	$j = 72$	$lj = 7$
AsnCysPheGlyLeuGly			
$i = 76$	$li = 13$	$j = 255$	$lj = 13$
SerGlnAlaSerGlySerLysHisLeuAlaThrArgCys			
$i = 85$	$li = 7$	$j = 256$	$lj = 7$
ProArgAlaArgPheThrHis			
$i = 100$	$li = 5$	$j = 195$	$lj = 7$
ArgGlnThrProGln			
$i = 104$	$li = 14$	$j = 302$	$lj = 14$
ThrAlaAsnCysPheProGluValAsnAspSerAlaThrAsp			
$i = 104$	$li = 14$	$j = 306$	$lj = 14$
ThrAlaAsnCysPheProGluValAsnAspSerAlaThrAsp			
$i = 105$	$li = 9$	$j = 191$	$lj = 10$
IleSerGlyMetAspLysThrGlnSer			
$i = 107$	$li = 25$	$j = 288$	$lj = 25$
AsnTyrLeuHisLeuGlyTyrSerLeuHisPheGlnLeuSerLysGlyIlePheArgLeuThrArgValPheLeu			
$i = 107$	$li = 25$	$j = 385$	$lj = 26$
AsnTyrLeuHisLeuGlyTyrSerLeuHisPheGlnLeuSerLysGlyIlePheArgLeuThrArgValPheLeu			
$i = 210$	$li = 6$	$j = 330$	$lj = 6$
LeuPheSerThrIleLeu			
$i = 234$	$li = 6$	$j = 363$	$lj = 10$
ProTyrSerThrGluLys			
$i = 268$	$li = 8$	$j = 381$	$lj = 8$
ValArgAlaGlyTyrThrMetLeu			
$i = 302$	$li = 14$	$j = 306$	$lj = 14$
ThrAlaAsnCysPheProGluValAsnAspSerAlaThrAsp			
$i = 341$	$li = 11$	$j = 372$	$lj = 11$
ArgAsnThrLysIleThrValIleTyrProSer			

Шаг 157 277, совпадений текстов 18

Это очень близкий шаг. Мало что изменилось. Пропали некоторые самые длинные цепи, но много коротких совпадений сохранилось. Например, первое совпадение в первой и в этой серии. Номер $j = 30$ здесь изменился, но это ничего не значит. Программа перетасовывает имеющиеся частицы случайным образом. Так что это может быть старая частица, или вновь созданная. Определить трудно, не прослеживая результаты каждой реакции.

Полученные результаты показывают, что представленная модель удовлетворяет исходному замыслу. Сравнительно небольшое число введенных ограничений и соответствий, которые адекватны возможным ограничениям, обусловленным спецификой химических свойств, приводят к фундаментальному результату – увеличению числа копий и длины кодированных полипептидных цепей с одновременным существованием соответствующих кодирующих полинуклеотидных цепей. Введение ограничения на размеры ресурсов исходных частиц в конечном счете привело бы к проявлению селективного выживания структур в зависимости от приписываемой им эффективности или устойчивости, т. е. к дарвиновскому отбору. Следовательно, естественный отбор мо-

дифицирует систему, но он не является причиной ее эволюционирующего упорядочения.

Из приведенных выше рисунков видно, что в имитационном эксперименте наблюдаются и другие закономерности, согласующиеся с биологической реальностью и с фактами ранней эволюции биосферы. Например, кодированные полипептидные цепи возникают лишь спустя длинный инкубационный период, после чего начинается бурный рост как их числа, так и длин. Анализ текстов кодированных полипептидов показывает, что с течением исторического времени всё большее число совпадающих аминокислотных последовательностей начинает встречаться не только в цепях одинаковой длины, но более длинные цепи начинают включать в себя более короткие, ранее образовавшиеся последовательности.

Технически возможно объединить два описанных этапа в один. Тогда нам не пришлось бы готовить заранее и вводить в программу словарь «кодон – аминокислота». В такой обобщенной программе понадобится ввести только шестнадцатеричную кодировку четырех избранных нуклеотидов и задать аналогичные начальные условия. При добавлении частицы типа аминокислоты программа должна была бы генерировать случайное четырехзначное число до выполнения условия соответствия первому нуклео-

i = 8	li = 11	j = 30	lj = 11
SerArgHisHisCysIleSerGluTyrAlaSer			
i = 10	li = 5	j = 289	lj = 5
TrpHisProGluTyr			
i = 16	li = 5	j = 364	lj = 6
GlyIleGlySerPro			
i = 55	li = 8	j = 199	lj = 8
ValArgAlaGlyTyrThrMetLeu			
i = 77	li = 14	j = 156	lj = 14
ThrAlaAsnCysPheProGluValAsnAspSerAlaThrAsp			
i = 77	li = 14	j = 302	lj = 14
ThrAlaAsnCysPheProGluValAsnAspSerAlaThrAsp			
i = 90	li = 7	j = 96	lj = 7
ArgAlaGlyValGlyLeuSer			
i = 92	li = 19	j = 343	lj = 21
GlnAsnGlnAspThrAlaLeuProSerIleGlnAsnLeuGlyGluSerLeuAlaSer			
i = 94	li = 13	j = 389	lj = 13
SerGlnAlaSerGlySerLysHisLeuAlaThrArgCys			
i = 123	li = 17	j = 172	lj = 17
SerPheLeuLeuProSerGlnAlaArgArgThrProValLeuValGlyIle			
i = 156	li = 14	j = 302	lj = 14
ThrAlaAsnCysPheProGluValAsnAspSerAlaThrAsp			
i = 159	li = 11	j = 298	lj = 11
ArgAsnThrLysIleThrValIleTyrProSer			
i = 168	li = 9	j = 354	lj = 9
ValLeuAsnValProIleThrSerMet			
i = 185	li = 7	j = 211	lj = 7
ProArgAlaArgPheThrHis			
i = 220	li = 7	j = 233	lj = 8
LeuThrGlyLeuLeuAsnAla			
i = 225	li = 6	j = 274	lj = 6
LeuPheSerThrIleLeu			
i = 293	li = 25	j = 356	lj = 25
AsnTyrLeuHisLeuGlyTyrSerLeuHisPheGlnLeuSerLysGlyIlePheArgLeuThrArgValPheLeu			
i = 320	li = 6	j = 378	lj = 6
AsnArgProValSerArg			

тиду любого кодона из их полного набора. После аналогичного подбора второй и третьей части изображающего числа программа самостоятельно узнавала бы, какая подходящая аминокислота случайно сгенерирована. Далее программа работала бы по сценарию второго этапа, и результаты были бы такими же. Мы разделили процесс моделирования на два этапа ради упрощения алгоритмов и сокращения времени работы. В результате эксперимент потребовал скромных вычислительных ресурсов, и был проведен на персональном компьютере в системе Visual Basic 6.

Таким образом, средствами компьютерного моделирования показана достаточность приведенных в монографии (Галимов, 2001) правил взаимодействия кодонов и аминокислот для самопроизвольного возникновения генетического кода, причем словарь «кодон – аминокислота» можно не навязывать модели, а поручить его генерацию программе. Это соответствует положению, что в природе лишь некоторые аминокислоты самостоятельно нашли соответствие определенным кодонам и по похожему сценарию закрепили свойство так кооперироваться с полинуклеотидами, чтобы передавать эту важную информацию в будущее. Остальные возможные аминокислоты не смогли войти в эти процессы и остались за бортом жизни.

5. Модель II и второй вариант программы моделирования самоорганизации химического мира

В процессе работы возникло впечатление, что можно упростить модель, в частности уменьшить количество промежуточных комплексов. Тем самым можно снизить количество вносимой в программу априорной информации о процессах самоорганизации химического мира.

Кроме того, первая модель не давала должной статистики набираемых в процессе работы программы данных. Малая статистика проявляется в больших флуктуациях динамики популяций различных частиц. Поэтому новый вариант модели и программы был сразу ориентирован на Фортран, способный оперировать с большими массивами информации. Было также ясно, что достаточную статистику невозможно получить без выхода модели на суперкомпьютер, а для этого было необходимо реализовать описанные и новые искомые алгоритмы на Фортране. В связи с этим пришлось отказаться от наглядного представления исследуемых процессов на экране монитора, поскольку суперкомпьютер мало приспособлен для выдачи графической информации. Это обстоятельство также привело к упрощению программного представления данных о структуре исследуемого химического мира. В результате удалось

упростить те структуры данных, которые были характерными для языка сверхвысокого уровня, каким является Visual Basic 6, и ввести вместо них более простые структуры типа связанных списков, представимые в языке Фортран-90, реализованном на суперкомпьютере МВС-1000.

Модель II и соответствующий ей вариант программы, названный gem2, наследуют многое из модели I, поскольку мы исследуем процессы в рамках одной и той же теории самопроизвольного возникновения предбиологического генетического кода (Галимов, 2001). Ниже приведены только характерные отличия новой модели и нового алгоритма.

В мире gem2 имеется только два типа частиц – α и A.

Частицы α это мономеры, олигомеры и полипептидные цепи.

Частицы A это кодоны (считаются мономерами), их олигомеры и полинуклеотидные цепи.

Частицы A α и AA это всевозможные комплексы, а не самостоятельный тип. Являются промежуточными частицами. Через них формируются соответствующие олигомеры и полимеры.

Фоновых частиц, в том числе специальных горячих, не вводим. Вместо этого приписываем каждой частице некую фиксированную среднюю энергию хаотического теплового движения $E \sim kT$. Пока вводим три градации E: низкая энергия cool, далее обозначаемая символом (c); средняя энергия warm (w); высокая энергия hot (h). Энергия, усредненная по всем частицам мира gem2, дает термодинамическую внутреннюю энергию мира, что и определяет температуру среды. Пока мы не приписываем энергиям частиц численных значений. Поэтому температура среды определяется символически формулой

$$T \sim (N_c + N_w + N_h) / N.$$

Мир gem2 инициализируется вспомогательной программой gem2init, где задаются количества мономеров N_α и N_A , а также относительные количества частиц с разными энергиями N_c/N , N_w/N , N_h/N . Больше никаких исходных данных не требуется.

Ограничения на возможные события в мире gem2 определяются следующими основными положениями из монографии (Галимов, 2001).

1. Частицы α способны формировать цепи, обладающие хорошими каталитическими свойствами. Отсюда вводится требование, чтобы все события проходили с неизменным участием частиц α . Следствия: полимеризация частиц α происходит автокаталитически, а полимеризация частиц A происходит только под воздействием сравнительно длинных цепей α . Частицы α неспособны к саморепликации.
2. Частицы A неспособны к полимеризации при случайных столкновениях, а только в присутствии цепи α . Частицы A способны к распознава-

нию структурного соответствия с частицами как типа A , так и типа α . Это обуславливает принципиальную возможность как саморепликации цепей A , так и транскрипции цепи α с матричной цепи A . Возможность взаимного распознавания частиц технически задается словарями «кодон – антикодон» и «кодон – аминокислота». Ранее было показано, что эти словари могут быть сформулированы программой автоматически путем отбора из многообразия частиц, изолируемых случайными последовательностями чисел (или символов).

Работа второй части программы, gem2go, как и раньше, сводится к случайному поиску пары частиц, между которыми может произойти реакция, если выполняются указанные выше ограничения, а также некоторые дополнительные условия, о которых сказано ниже. Если реакция, промежуточная или конечная, произошла, считается, что в мире gem2 случился один исторический шаг. Мы считаем, что любой такой шаг связан с понижением энергии взаимодействующих частиц ради образования химической или водородной связи. Выделившаяся энергия удаляется за пределы нашей открытой неравновесной системы. Но система находится в термостате, откуда после ряда шагов поступает порция энергии, не позволяющая системе понизить свою температуру. Кроме потока тепла в систему вводится поток вещества. Дело в том, что в реакции присоединения или образования промежуточных комплексов затрачивается строительный материал в виде мономеров A и α . Программа следит, чтобы после ряда шагов в систему поступало некоторое количество мономеров и тем самым поддерживает количество строительного материала на заданном уровне. Этот уровень определяется исходными данными при инициализации мира gem2.

Если исторический шаг не случился, то программа заставляет частицы обмениваться энергиями. Это обеспечивает правдоподобную имитацию теплового движения частиц в системе.

На каждом историческом шаге может произойти одно из следующих событий.

- $\alpha_i + \alpha_j \rightarrow \alpha_c$. Здесь индексы обозначают энергию частицы. Сочетание ij может быть любой из комбинаций ws , sw , ww . Считаем, что для образования химической связи между двумя α_i надо преодолеть довольно высокий энергетический барьер, поэтому хотя бы одна из сталкивающихся частиц должна обладать энергией w . Более короткая цепь присоединяется к концу более длинной и возникает цепь α_c с энергией s , поскольку образуется новая настоящая химическая связь. Программа следит, чтобы не образовывались сразу слишком длинные цепи α_c . Это сравнительно легкое для мира gem2 событие, поэтому исходный строительный материал мо-

жет интенсивно уходить на автокаталитическое построение длинных цепей. Пока не возникли цепи A , программа не допускает создания цепи α_c длиннее 5 мономеров. С появлением цепи A длиной более 5 мономеров программа следит, чтобы новые цепи α_c были не длиннее этой цепи. Тем самым мы понуждаем программу генерировать длинные цепи α_c под воздействием информации о цепях A . Тогда у нас появляется больше шансов, что длинные полипептиды произошли в процессе репликации цепей A и последующей транскрипции полипептидов с этих матриц. Косвенным признаком таких событий, а не случайных синтезов, послужит наличие совпадений текстов в длинных полипептидах.

- $A_i + A_j \rightarrow AA_c$. Это промежуточный комплекс, в котором две частицы только подготовились к соединению. В таком состоянии они будут ждать столкновения со случайной цепочкой α подходящей длины, которая послужит катализатором. Только после этого события будем считать, что две частицы соединились и готовы к дальнейшим преобразованиям. Для распознавания такой готовности припишем комплексу признак «катализовано». Некатализованный комплекс AA_c может получиться в двух вариантах. Если $ij = ss$, то энергии недостаточно для образования химической связи, а только для образования водородной связи. Значит, две частицы смогут соединиться только по боковым поверхностям, а не образовать в будущем цепь. Смысл существования этого комплекса в будущей репликации цепи кодонов в форме цепи антикодонов. Поэтому проверяется соответствие частиц в обеих цепях. Более короткая цепь мысленно пристраивается боковой поверхностью к более длинной. Начала цепей совпадают. Мы пометим такой комплекс признаками «не цепь», «не катализовано». Если ij одна из комбинаций ws , sw , ww , то энергии достаточно для образования настоящей химической связи. Поэтому мы пометим такой комплекс признаками «цепь», «не катализовано». Тексты в двух цепях могут быть любыми, поэтому структурное соответствие не проверяется.
- $A_i + \alpha_j \rightarrow A\alpha_c$. Это промежуточный комплекс, в котором две частицы только подготовились к соединению. Здесь ij одна из комбинаций ws , sw , ww , поскольку требуется энергия на преодоление барьера при образовании будущей цепи α . Смысл существования этого комплекса в будущей транскрипции цепи с матрицы A . Поэтому проверяется соответствие частиц в обеих цепях. Более короткая цепь α мысленно пристраивается боковой поверхностью к более длинной цепи A . Начала цепей совпадают. Мы пометим такой комплекс признаками «не цепь», «не катализовано». Здесь может присутствовать

цепь α , а не мономер или короткий олигомер. Поэтому не будем сразу пометать комплекс как «катализовано». Будем ждать, пока к этому комплексу не присоединятся частицы α до полного построения полной транскрипции. Тогда пометим его как «катализовано».

- $AA_i + A_j \rightarrow AA_c$. Здесь недостроенный комплекс AA_i должен обладать признаками «не цепь», «не катализовано». Тогда цепь A_j достраивает более короткую боковую цепь комплекса до более полной длины при условии структурного соответствия. Здесь ij одна из комбинаций ws, sw, ww , поскольку требуется энергия на преодоление барьера при образовании будущей полной реплики A . Признаки «не цепь», «не катализовано» не изменяются.
- $A\alpha_i + \alpha_j \rightarrow A\alpha_c$. Здесь недостроенный комплекс $A\alpha_i$ должен обладать признаками «не цепь», «не катализовано». Тогда цепь α_j достраивает боковую α -цепь комплекса до более полной длины при условии структурного соответствия. Здесь ij одна из комбинаций ws, sw, ww , поскольку требуется энергия на преодоление барьера при образовании будущей полной цепи α . Признаки «не цепь», «не катализовано» не изменяются.
- $AA_i + \alpha_j \rightarrow AA_c + \alpha_c$. Здесь ij одна из комбинаций ws, sw, ww , поскольку требуется активация воздействия катализатора на достроенный комплекс AA_i . Если AA_i обладает признаками «не цепь», «не катализовано», то AA_c приобрета-

ет признаки «не цепь», «катализовано». Комплекс AA_c будет ждать столкновения с горячей частицей, которая позволит расщепиться кодовой и полной антикодовой цепям. Если AA_i обладает признаками «цепь», «не катализовано», то AA_c приобретает признаки «цепь», «катализовано». В этом случае комплекс AA_c будет ждать столкновения с горячей частицей, которая позволит соединиться двум заготовкам длинной цепи в одно целое.

- $A\alpha_i + \alpha_j \rightarrow A\alpha_c + \alpha_c$. Здесь ij одна из комбинаций ws, sw, ww , поскольку требуется активация воздействия катализатора на достроенный комплекс $A\alpha_i$. Комплекс $A\alpha_i$ обладает признаками «не цепь», «не катализовано», а комплекс $A\alpha_c$ приобретает признаки «не цепь», «катализовано». Комплекс $A\alpha_c$ будет ждать столкновения с горячей частицей, которая позволит отсоединиться транскрибированной полной цепи α_j от своей матрицы.
- $X_i + X_j \rightarrow X_c + X_c$. Здесь X_i, X_j – любые частицы, а ij одна из комбинаций wh, ch, hh . Горячие частицы способны вызвать преобразования в обеих сталкивающихся исходных частицах. Символом X_c обозначен результат такого возможного преобразования. Это может быть не одна частица, если распадается полный катализованный комплекс. Так, комплекс AA «не цепь» дает цепь кодонов и цепь отвечающих им антикодонов. Комплекс AA «цепь» дает удлинив-

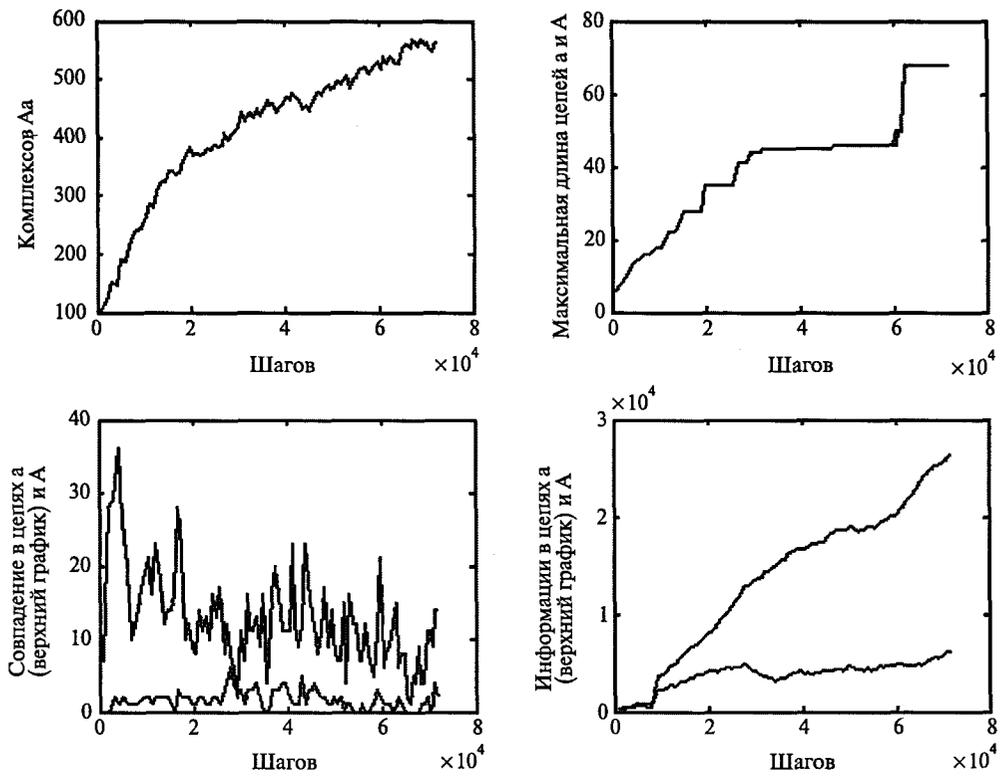


Рис. 6. Динамика изменения параметров модели II при малом начальном числе частиц

шийся полинуклеотид, где более короткая исходная цепь присоединена к концу более длинной. Комплекс Aa дает транскрибированную полную цепь α и ее полинуклеотидную матрицу. Если в данном событии участвует длинная цепь α или A, то от цепи отщепляется последний мономер. Так что это событие может приводить как к усложнению мира $gen2$, так к его упрощению. Усложнение проявляется как в появлении более длинных цепей, так и в появлении их копий как результата репликации или транскрипции.

При первом прогоне программы, когда начальное число частиц было задано небольшим ради простоты осмотра результатов, были получены следующие графики, отражающие динамику развития модели.

На графике Aa population рис. 6 показана динамика накопления промежуточных комплексов Aa. Программа подсчитывает количество всех комплексов – достроенных, недостроенных, катализированных и некатализированных. Учтем, что при инициализации было задано по 100 мономеров того и другого типов. Программа поддерживает число этих мономеров почти неизменным, периодически восполняя их уход. На последнем шаге процесса изменения мира нашлось всего частиц α 240 (из них цепочек 140), A 193 (из них цепочек 93), Aa 567. Видно, что в процессе эволюции мира строительный материал интенсивно накапливается в пуле Aa. Но скорость этого накопления и относительный объем пула куда меньше, чем в модели I, где мы требовали наличия большего разнообразия промежуточных комплексов и частиц *t*-РНК. Так что мы получили значительное упрощение модели II по сравнению с моделью I. Тем не менее упрощенная модель также обладает способностью к саморазвитию. Показано, что требование минимизировать подсказки программе реалистично и осуществимо – мир эволюционирует в нужном направлении. И модель справилась с опасностью забить всё фазовое пространство промежуточными частицами, где почти бесполезно гибнет первичный строительный материал.

На графике αL_{max} , AL_{max} две кривые практически совпадают. Дело в том, что мы искусственно сдерживаем рост цепей α . Здесь отражается только момент рождения цепи, более длинной по сравнению с ранее рожденными. Многие из них затем укорачиваются.

При построении графика Coincedences количество одинаковых текстов программа подсчитывает только для сравнительно длинных цепей (> 5 мономеров). Цепь сравнивается с равной по длине или с более длинной цепью. В последнем случае выясняется, совпадает ли текст более короткой цепи с текстом в начале более длинной цепи. Это позволяет уловить факт утилизации уже сформированных текстов в процессе усложнения мира. Отраженные на графике данные не позволяют пока уловить какие-то

закономерности. Тут могут быть и случайные совпадения. Ради поисковых работ здесь мы ввели в компьютер очень упрощенную модель. Кодонов только 4, есть парное соответствие кодон – антикодон. Мономеров α только 2. Каждый кодируется двумя кодонами. Так что тексты полимеров получаются примитивными, и случайные повторения текстов в цепях α просто неизбежны. Но в четырехбуквенных цепях A такие случайности уже менее вероятны, и их получается меньше. Ниже показаны эти явления на более сложном и обширном материале.

Для графика Information in chains использована стандартная формула Шеннона. Количество информации подсчитывается в битах только для свободных цепей. Информация в промежуточных комплексах программе не подсчитывается.

6. Модель II и компьютерные эксперименты по моделированию самоорганизации химического мира в условиях большой статистики

6.1. Организация параллельных вычислений в процессе моделирования химической самоорганизации

Рассматривались два пути увеличения статистики в рамках разработанной модели мира полипептидов и полинуклеотидов.

1. Увеличение размерности модели за счет использования однопроцессорного компьютера с высокой частотой работы процессора и с большим объемом оперативной памяти.
2. Постановка задачи на многопроцессорный компьютер, работающий в режиме параллельных вычислений.

В первом случае не требовалось изменять разработанный ранее алгоритм. Необходимо было только предусмотреть в программе динамическое распределение памяти для описания всех участвующих в модели структур. Это позволяло резко повысить производительность труда при построении и при отладке нового поколения программ. Была также получена большая свобода в выборе размерности модели при проведении компьютерных экспериментов. Нарращивание размерности модели (числа частиц в модели) позволило проследить, как меняется динамика самоорганизации модельного мира и не опасаться при этом переполнения доступной компьютерной памяти.

Однако такой подход обладает одним существенным недостатком. За один рабочий цикл про-

граммы (один исторический шаг) она способна выполнить только одну пробную реакцию, ведущую к изменению состояния модельного мира. Это дает малую скорость работы программы даже при высокой частоте работы процессора. Кроме того, это неадекватно событиям, развивающимся в реальном органическом мире, где в органической среде одновременно протекает множество независимых реакций.

Во втором случае за каждый цикл работы программы каждый процессор суперкомпьютера МВС-1000 также выполняет только одну попытку провести реакцию с доступными ему частицами. Но зато одновременно работают несколько процессоров. Это ускоряет эволюцию модельного мира и адекватно реальному поведению химической системы.

Однако реализация нашего алгоритма в режиме параллельных вычислений потребовала значительных усилий, поскольку простой перенос программы с персонального компьютера на суперкомпьютер невозможен без существенной переработки этой программы. Организация данных также требует переработки ради приспособления к особенностям операционной системы суперкомпьютера.

Все эти трудности были успешно преодолены. Более того, в связи с необходимостью переработки программы и данных было достигнуто усовершенствование самого алгоритма развития сценария.

Будем считать, что один процессор суперкомпьютера осуществляет моделирование событий в одном модельном резервуаре с эволюционирующей химической системой. В Природе все такие резервуары более или менее связаны и потому могут обмениваться генетической информацией. (Это похоже на идею панспермии.) Можно промоделировать связь между резервуарами, если воспользоваться свойствами суперкомпьютера в процессе работы вести обмен данными между всеми процессорами, участвующими в данной задаче. Однако реализация такого свойства в программе ведет к очень большим накладным расходам и потому к замедлению работы программы и к ее алгоритмическому усложнению. Последнее создает угрозу целостности ранее отлаженного алгоритма и может привести к задержке в исполнении данного проекта.

Было реализовано простое решение указанной проблемы. Решение состоит в отказе от организации обменов между процессорами во время работы программы. Такой обмен был осуществлен во время программной организации так называемых контрольных точек. Выглядит это следующим образом.

Задается определенное число исторических шагов, которые должен выполнить каждый процессор суперкомпьютера. Перед остановкой программы создается контрольная точка, т. е. во внешнюю память отправляются все структуры частиц. Тем самым за-

поминаются все состояния резервуаров. При следующем запуске задачи каждый процессор читает из внешней памяти информацию о структурах всех частиц в резервуаре и снова выполняет заданное количество исторических шагов. Количество запусков программы ничем не ограничено и определяется только желанием исследователя. Таким образом можно очень далеко проследить эволюцию модельных миров в каждом резервуаре, не опасаясь, что ценные данные погибнут при сбоях процессоров в процессе длительного счета.

Описанный процесс запусков программы и создания контрольных точек соответствует независимым, изолированным резервуарам. Это неадекватно Природе. Поэтому в схему этого процесса было внесено существенное изменение. В момент создания контрольной точки процессор большую часть своих данных записывает в свою внешнюю память, а меньшую часть – во внешнюю память соседнего процессора. В результате у каждого процессора в контрольной точке возникает две порции данных во внешней памяти – своя и чужая. При следующем запуске программы каждый процессор читает из внешней памяти эти две порции данных. Тем самым моделируется случайное смешивание материала в различных резервуарах.

6.2. Полученные результаты

С помощью описанной выше программы проведены компьютерные эксперименты, направленные на набор большой статистики, касающейся эволюции мира полипептидов и полинуклеотидов. Выход на большие объемы модели сразу дал новые результаты, недоступные для получения на персональном компьютере стандартной мощности. Это не только количественно новые данные, но и качественно новые закономерности, которые ускользали ранее из-за больших флуктуаций, проявляющихся в системах с малым числом частиц. При большом числе простых исходных частиц (аминокислот и кодонов) получены динамические кривые накопления длинных цепей, почти не искаженные флуктуациями. Это позволило подобрать эмпирические формулы, описывающие кривые накопления длинных цепей и количества совпадений линейных текстов, представляемых этими цепями. Показано, что характер полученных аналитических зависимостей не меняется при изменении начальных условий. С начальными условиями связаны только значения коэффициентов в найденных зависимостях. Это важный результат. Он говорит о том, что исследуемый сценарий самоорганизации химического мира работает, причем работает устойчиво.

На следующих рисунках приведены результаты экспериментов при последовательном увеличении числа частиц в исходном состоянии модели.

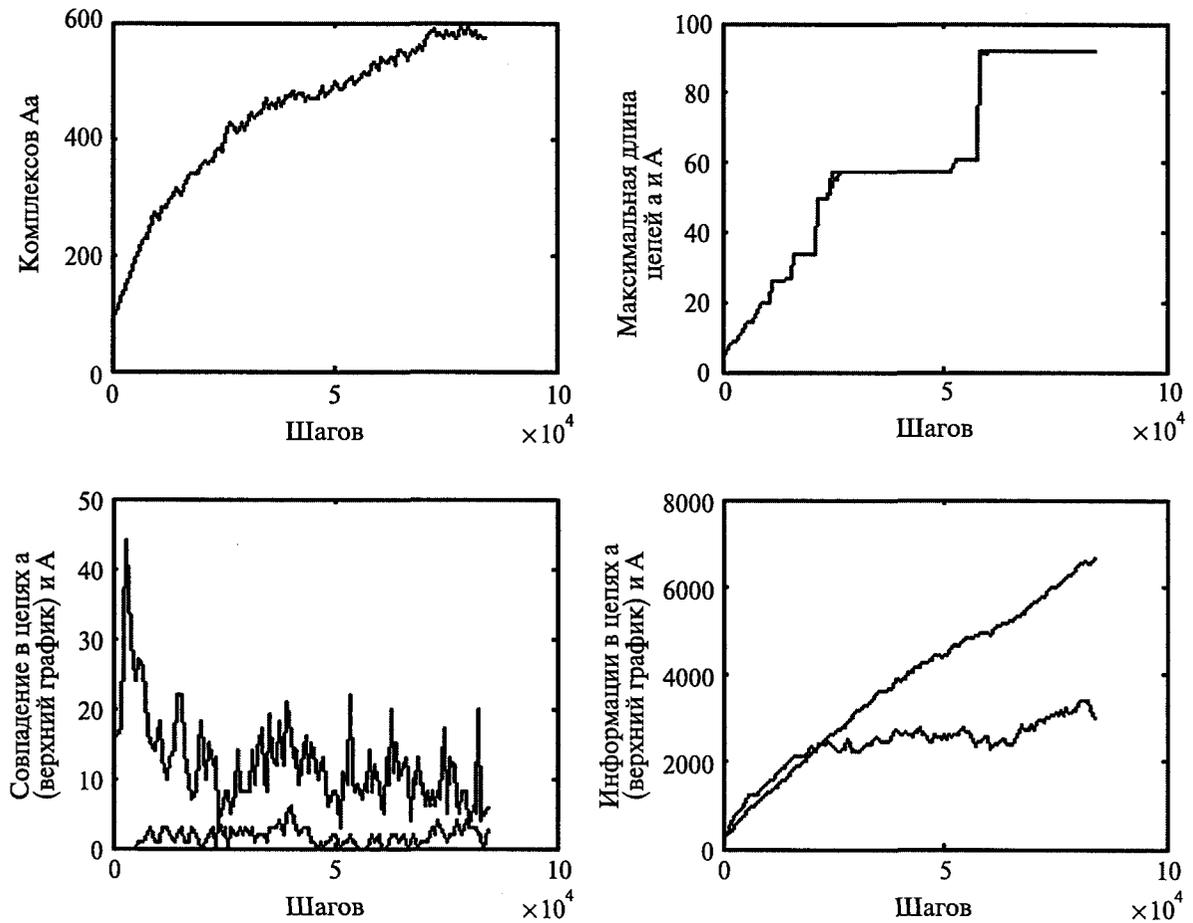


Рис. 7. Повторение рисунка 6. Динамика изменения параметров модели II при постоянно поддерживаемом объеме исходного строительного материала $N_{acids} = 100$, $N_{codons} = 100$

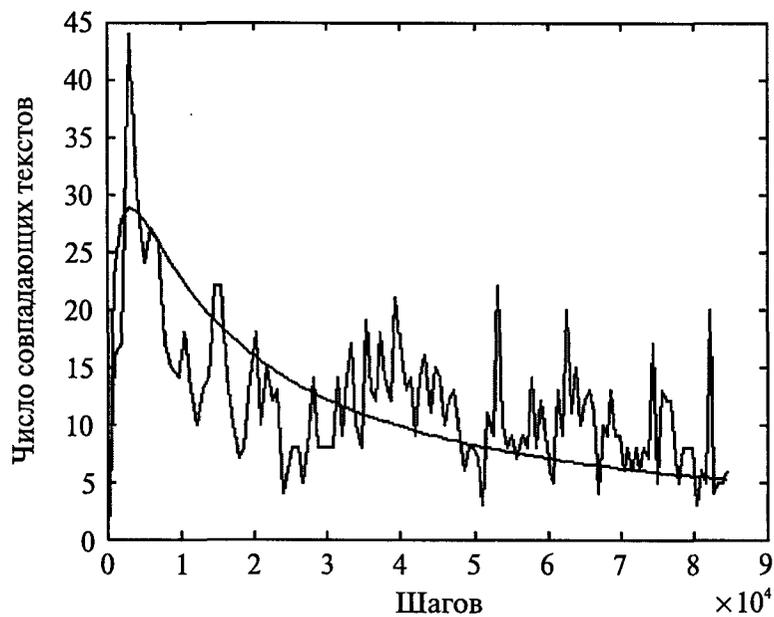


Рис. 8. Аппроксимация графика a_{Coins} аналитическим выражением $a_{Coins} \approx \frac{steps}{(a \cdot steps^2 + b \cdot steps + c)}$ при $a = 2 \cdot 10^{-6}$; $b = 2.2 \cdot 10^{-2}$; $c = 20$

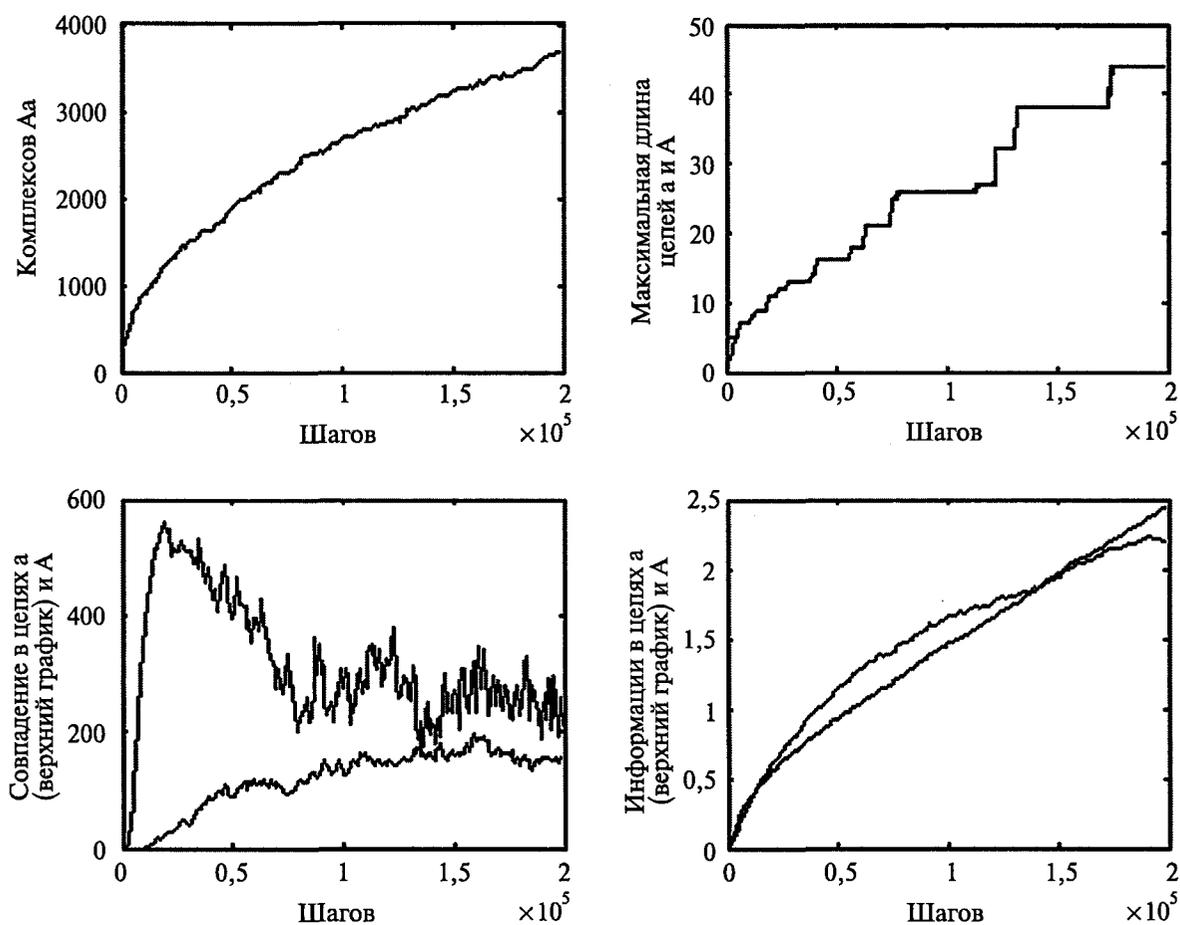


Рис. 9. Динамика изменения параметров модели II при постоянно поддерживаемом объеме исходного строительного материала $N_{acids} = 1000$, $N_{codons} = 1000$

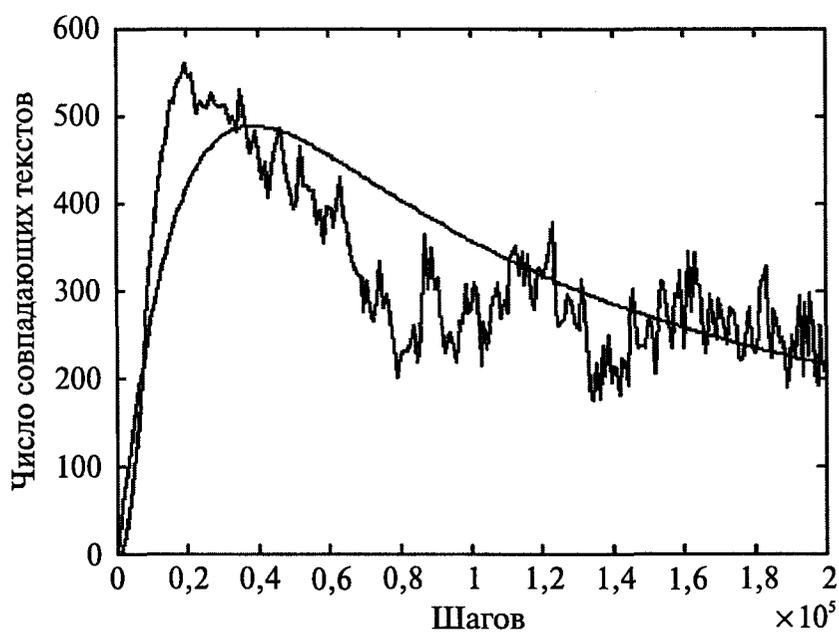


Рис. 10. Аппроксимация графика aCoins аналитическим выражением $aCoins\text{-}approx = steps / (a \cdot steps^2 + b \cdot steps + c)$ при $a = 2 \cdot 10^{-6}$; $b = 5 \cdot 10^{-4}$; $c = 30$

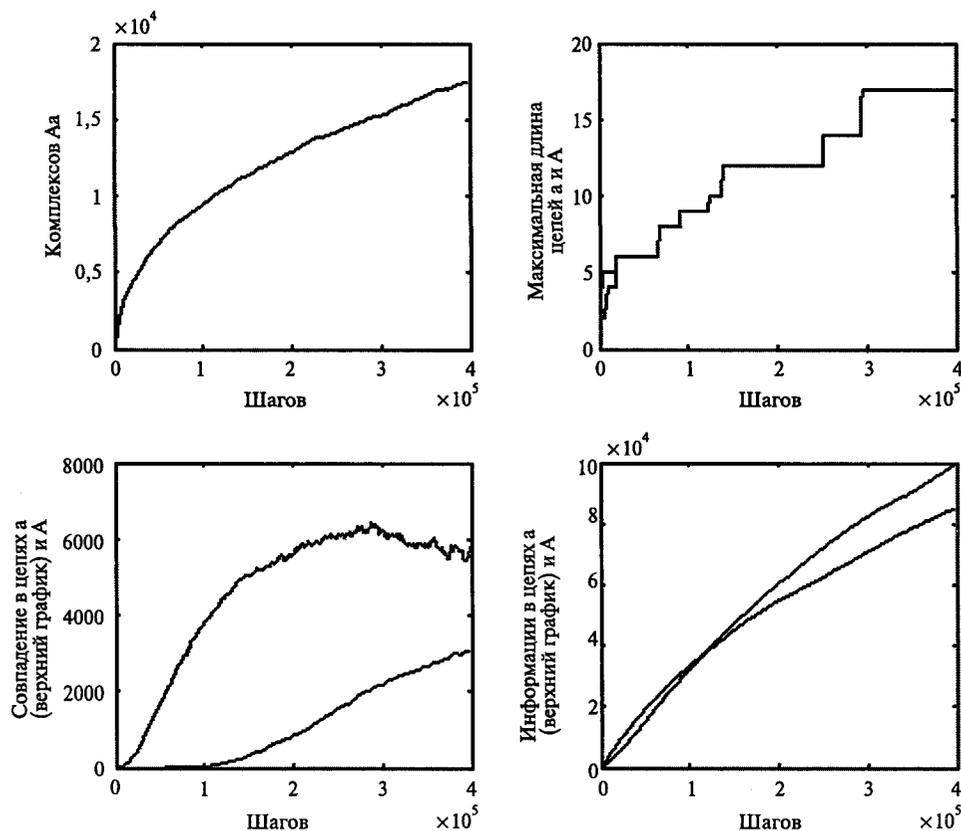


Рис. 11. Динамика изменения параметров модели II при постоянно поддерживаемом объеме исходного строительного материала $N_{acids} = 10\,000$, $N_{codons} = 10\,000$

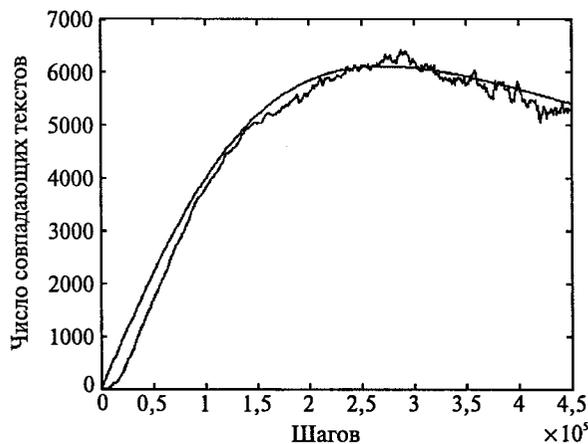


Рис. 12. Аппроксимация графика aCoins аналитическим выражением $aCoins\text{-}approx = steps / (a \cdot steps^2 + b \cdot steps + c)$ при $a = 3 \cdot 10^{-10}$; $b = 1 \cdot 10^{-6}$; $c = 22$

7. Выводы

Полученные в данной работе результаты компьютерных экспериментов подтверждают работоспособность предложенного в книге (Галимов, 2001) механизма самопроизвольного упорядочения органического мира, включающего полипептиды и полинуклеотиды, вплоть до возникновения предбиоло-

гического генетического кода. Подтверждаются также другие положения, выдвинутые в книге (Галимов, 2001) на основе анализа современных знаний, относящихся к феномену жизни, в частности, следующие положения.

Природа, создав электроны и ядра, заложила в них способность будущего химического мира к самоорганизации. Это ведет мир к возникновению генетического кода как к основе феномена жизни. Таким образом, структура современного генетического кода инкорпорирована в механические и электрические свойства микрочастиц и в значения мировых констант, управляющих физикой поведения вещества во Вселенной. Более того, сейчас невозможно найти среди известных классов химических соединений такие два класса, чьи представители могли бы так же эффективно найти и использовать ради своей эволюции друг друга, как это сделали полипептиды и полинуклеотиды.

Литература

- Галимов Э. М. (2001) Феномен жизни. Между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М.: URSS. 254 с.
- Galimov E. M. (2004) Phenomenon of Life: Between Equilibrium and Non-Linearity // Origin Life Evol. Biosph. 6. 599–613.

ГЛАВА II

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.
СИНТЕЗЫ АТФ. ФОТОАКТИВНЫЕ СИСТЕМЫ**

<i>М. С. Крицкий, Т. А. Телегина, Т. А. Людникова, М. П. Колесников, Ю. Л. Вечтомова, О. А. Дашина, Е. А. Свиридов</i>	
Фотохимия коферментов как область эволюционных исследований	97
<i>И. В. Михура, В. А. Палюлин, Н. В. Бовин, А. А. Формановский</i>	
Компьютерное исследование возможных механизмов синтеза аденина	111
<i>А. А. Чинарев, С. В. Цыганкова, И. В. Кубракова, Н. В. Бовин</i>	
Обособление и концентрирование аденозинтрифосфата в пребиотических условиях: гипотеза и экспериментальные данные	119
<i>В. М. Лунатов, В. П. Стрижов, О. О. Найда</i>	
Синтез аденина при импульсном разряде в газовой фазе	127
<i>И. С. Кулаев, Т. В. Кулаковская, В. М. Вагабов, Л. П. Личко, Н. А. Андреева, Л. В. Трилисенко, Л. П. Рязанова</i>	
Особенности биогенного образования минеральных фосфорных соединений микроорганизмами, находящимися на различных стадиях эволюции	137
<i>М. В. Герасимов, Э. Н. Сафонова</i>	
Роль ударных процессов в абиогенном синтезе органического вещества на ранних этапах формирования Земли	145
<i>Е. А. Кузичева, Н. Б. Гонтарева, М. Б. Симаков</i>	
Абиогенный синтез биологически значимых соединений под действием источников энергии открытого космического пространства	155
<i>В. Л. Рапопорт, В. М. Малкин, Н. А. Быков, В. В. Горючко</i>	
Люминесцентное обнаружение и изучение прочносвязанных стэкинг-агрегатов азотистых оснований нуклеиновых кислот, нуклеозидов и нуклеотидов в воде и на поверхности кварца – кандидатов на роль первых генетических матриц	169
<i>О. С. Неделина, О. Н. Бржевская, Е. Н. Дегтярёв, А. С. Зубков, В. И. Артюхов, Л. А. Чернозатонский</i>	
Химические интермедиаты в фотомоделях синтеза АТФ	179
<i>И. А. Наговицын, Г. К. Чудинова, В. В. Савранский, Г. В. Синько, Г. Г. Комиссаров</i>	
Оптические и фотоэлектрохимические свойства природных фотосинтетических пигментов и порфиринов. Роль пероксида водорода	189
<i>А. В. Лобанов, Ю. А. Сафина, О. В. Неврова, Г. Г. Комиссаров</i>	
Взаимопревращение O_2 и H_2O_2 при облучении насыщенных воздухом суспензий хлорофилл/силикагель/вода	195
<i>В. А. Илатовский, Г. А. Птицын, Г. Г. Комиссаров</i>	
Зависимость фотокаталитических свойств порфиринов от природы центрального атома металла	203

ФОТОХИМИЯ КОФЕРМЕНТОВ КАК ОБЛАСТЬ ЭВОЛЮЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

*М. С. Крицкий, Т. А. Телегина, Т. А. Людникова, М. П. Колесников,
Ю. Л. Вечтомова, О. А. Дашина, Е. А. Свиридов*

*Институт биохимии им. А. Н. Баха РАН
mkritsky@inbi.ras.ru*

Коферменты ферментных белков (ФМН, ФАД, N5-дезафлавин и МТГФ) – это фотоактивные молекулы, которые функционируют в качестве сенсоров света в организмах, а их абиогенные аналоги могли фотокатализировать химические реакции в протобионтах. Согласно результатам модельных экспериментов абиогенные производные изоаллоксазина и птеридина сенсбилизируют консервацию энергии света, в том числе в макроэргических связях АТФ, но эффективность процесса уступает хлорофилльному фотосинтезу. В современной биосфере коферменты как хромофоры светочувствительных белков участвуют не в энергообеспечении организмов, а в их адаптации к среде обитания. Поиск эволюционной преемственности между функциями изоаллоксазинов и птеридинов в добиологической и биологической эволюции затруднен вследствие конвергентного происхождения этих белков, т. е. отсутствия у них общего предка. В отличие от хромофоров других фотобелков, коферменты-фотосенсоры не являются узко специализированными молекулами, а совмещают фоторецепторную функцию с участием в «темновом» метаболизме. Анализ свойств коферментов позволяет выявить селективные признаки, определившие эволюционный отбор фотосенсоров, и оценить вклад структурных мотивов молекул в формирование этих признаков.

Введение

Задача эволюционной биохимии состоит в поиске ответа на вопрос, в силу каких причин то или иное соединение было отобрано эволюцией для выполнения некоей определенной функции в организме. Иными словами, требуется установить структурные особенности и свойства молекулы, которые сыграли роль селективных признаков при прохождении организмом фильтра естественного отбора. Как правило, предметом такого анализа служат молекулы информационных биополимеров – белков и нуклеиновых кислот, реже – липидные компоненты биомембран, и совсем редко в поле зрения эволюционной биохимии попадают коферменты – низкомолекулярные органические кофакторы ферментных белков.

В данной статье мы рассмотрим свойства производных птеридина и бензо[g]птеридина, известных как птериновые и флавиновые коферменты, в отсутствие которых в клетке невозможны процессы биологического окисления и биосинтез многих метаболитов (рис. 1). Флавиновые коферменты – рибофлавин-5'-фосфат, или флавиномононуклеотид (ФМН), и флавинаденидинуклеотид (ФАД) – представляют собой производные изоаллоксазина, т. е. 2,4-диок-

собензо[g]птеридина. Они широко известны как универсальные переносчики электрона и атома водорода в окислительных процессах в клетке. Производные птерина (2-амино-4-оксоптеридина) – тетрагидробиоптерин, тетрагидрофолиевая кислота, молибдоптерин – функционируют как коферменты реакций одноэлектронного переноса в метаболизме азотсодержащих соединений, а также в процессах переноса и трансформации метильных, формильных и других одноуглеродных остатков. Непосредственно в каталитическом акте участвует птериновая или изоаллоксазиновая структура, а ее боковые заместители обеспечивают взаимодействие кофермента с апобелком или модулируют химическую активность гетероциклического ядра, т. е. их функции носят лишь вспомогательный характер. По этой причине мы будем использовать термин «кофермент» в отношении абиогенных птеридинов и изоаллоксазинов, отличающихся от биологических коферментов структурой боковых групп, но близких к ним по своей химической активности.

Активность флавинов и птеринов как химических реагентов резко повышается не только в результате связывания с белком-апоферментом, но также при активации молекулы поглощенным квантом света. Еще в 1950-е годы А. А. Красновский отметил, что на ранних этапах эволюции биосферы коферментный фотокатализ химических реакций мог обеспечить в отсутствие специфических белков преобразование энергии Солнца для нужд примитивно-

Работа поддержана Программой фундаментальных исследований № 18 Президиума Российской академии наук и Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 07-04-00460_a и № 06-04-90599_БНТС_a).

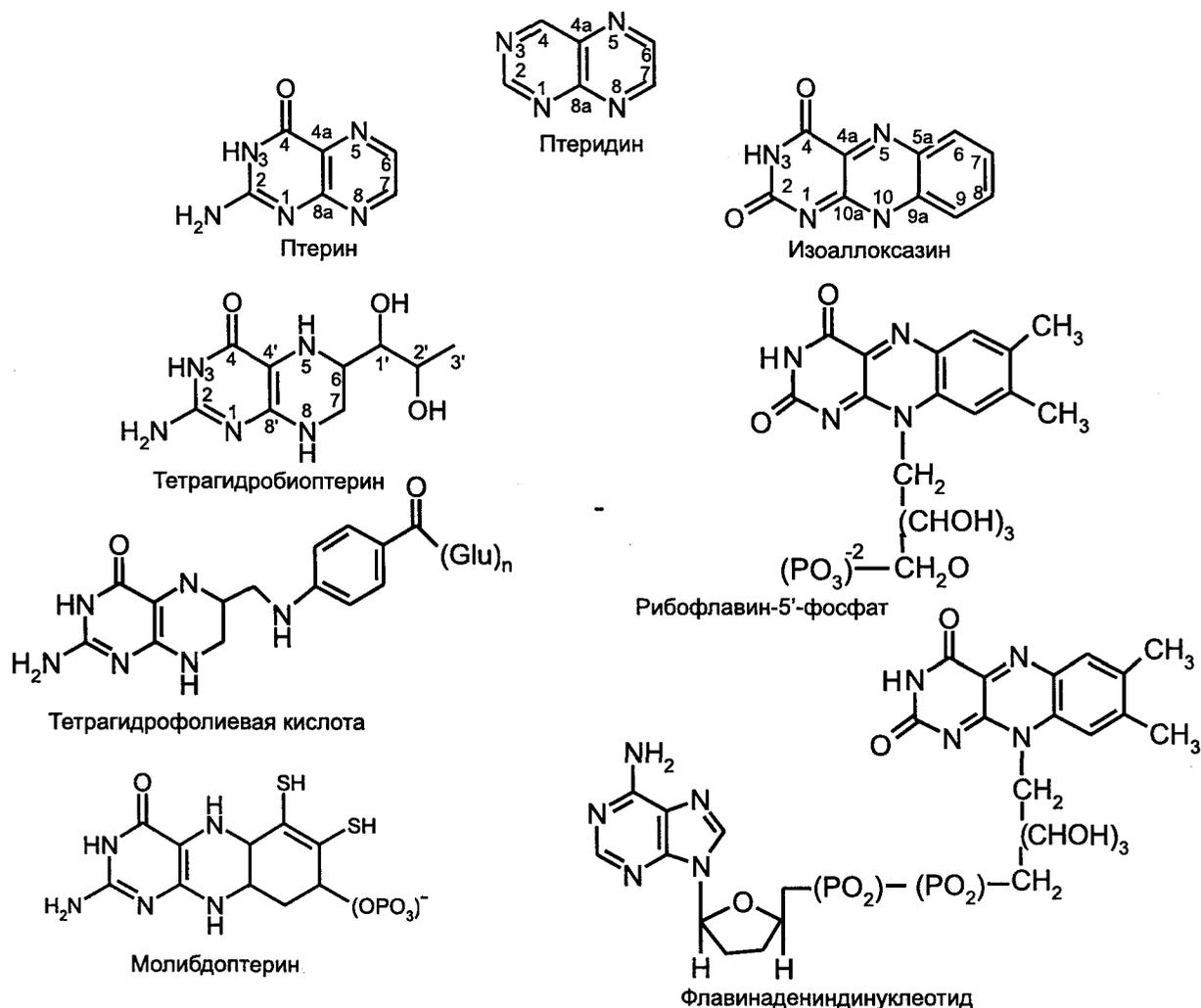


Рис. 1. Коферментные производные птерина и изоаллоксазина. У некоторых микроорганизмов обнаружены коферментные производные молибдоптерина, в состав которых входит рибонуклеотидильный остаток, соединенный фосфоангидридной связью с фосфорильным остатком птерина (аналогично молекуле ФАД). Количество остатков глутаминовой кислоты (Glu_n) в природных производных фолиевой кислоты варьирует в диапазоне от одного до десяти

го метаболизма (*Krasnovskii*, 1959). Важным стимулом, превратившим фотохимию коферментов в объект эволюционных исследований, послужило открытие фотосенсорных функций у флавиновых и птерино-вых хромофоров в белках современных организмов (*Ahmad, Cahsmore*, 1993; *Sancar*, 1994; *Christie, Briggs*, 2001). Фотохимические функции этих хромофоров можно рассматривать как метаболический рудимент (*Kritsky et al.*, 1998; *Kritsky et al.*, 2001). Стремление ответить на вопрос, какие свойства выдвинули коферменты на роль фотосенсоров в белке, дополняется надеждой проследить эволюционную преемственность добиологических и биологических процессов.

Анализируя свойства флавинов и птеринов, мы попытаемся оценить, насколько вглубь эволюции уходят фотохимические процессы с участием этих соединений и какова могла быть их роль в становлении примитивного метаболизма. При рассмотрении функций возбужденных молекул коферментов в организмах, основной акцент будет сделан на поиске ответа на вопрос, в силу каких причин эти важней-

шие компоненты «темного» метаболизма стали выполнять роль фотосенсоров в белках.

Для обсуждения функций флавинов и птеринов в эволюции важно еще одно обстоятельство: структурное сходство коферментов и мономерных единиц РНК, нуклеотидов и нуклеозидов. Некоторые коферменты, как, например, пиридиновые нуклеотиды, ФАД, а также нуклеотидильные производные молибдоптерина (*Rajagopalan, Johnson*, 1992), представляют собой квазидинуклеотиды (вместо 3',5'-фосфодиэфирных связей их мономеры соединены 5',5'-пирофосфатным мостиком). Сходство структуры наводит на мысль о том, что на ранних этапах эволюции коферменты могли быть частью гипотетического мира РНК, т. е. функционировать у протобионтов, в которых молекулы РНК (или их структурные прототипы) служили не только генетическим материалом, но в отсутствие генетически упорядоченных белков катализировали метаболические реакции (*Woese*, 1967; *Crick*, 1968; *Orgel*, 1968; *Gilbert*, 1986).

Коферменты как эволюционно древние молекулы

В контексте обсуждаемой проблематики важен вопрос о том, когда флавины и птеридины стали химическим компонентом клетки? В пользу эволюционной древности коферментов свидетельствует тот факт, что они оказываются обязательными участниками фундаментальных процессов, без которых метаболизм невозможен, и эти соединения можно рассматривать как реликты древнейшего метаболизма (White, 1976). Согласно результатам сравнительного анализа вторичной структуры белков, уже 3,2–4,5 млрд лет назад, т. е. на заре эволюции биосферы Земли, в организмах функционировали флавинсвязывающие белки, флаводоксины, и, следовательно, должны были присутствовать сами флавины (Rossmann et al., 1974).

Модельные эксперименты показали, что химически активные гетероциклы коферментов могли синтезироваться в добиологических условиях (Ferris et al., 1969; Heinz et al., 1974; Heinz, Ried, 1976; Oró, 1994, 2001). Так, например, при термолитической безводной смеси аминокислот, наряду с полимерами аминокислот (протеиноидами), образуются молекулы птеридина и изоаллоксазина, конъюгированные с полимером. Для эффективного образования пигментсодержащих полимеров (флавопротеиноидов) достаточно смеси глутаминовой кислоты, глицина и лизина (Колесников, Крицкий, 2001). Самосборка таких полимеров в водной среде приводит к образованию упорядоченных сферических структур, так называемых микросфер Фокса (Fox, Dose, 1972).

Под воздействием физико-химических факторов, доступных в абиотической среде, а также в присутствии каталитически активных полирибонуклеотидов, могут образовываться полноценные молекулы ряда коферментов, в том числе квазидинуклеотидные молекулы (Oró, 1994; Cleaves, Miller, 2001). Так, например, при термолитической конденсации никотинамидмононуклеотида и АТФ синтезируется никотинамидадениндинуклеотид (НАД⁺) (Lohrmann, Orgel, 1976). В нашей лаборатории показано, что в процессе теплового воздействия на молекулы ФМН и аденозин-5'-монофосфата (АМФ), адсорбированные на поверхности частиц глинистого минерала монтмориллонита, происходило образование ФАД, а также более высокомолекулярных олигомеров, содержащих наряду с аденилильными остатками изоаллоксазин (Телегина и др., 2007). Таким образом, вероятность того, что птеридиновые и бензоптеридиновые производные стали участниками метаболизма уже на ранних стадиях эволюции, достаточно высока.

Свойства и функции возбужденных изоаллоксазинов и птеридинов

Для того чтобы оценить место изоаллоксазинов и птеридинов как участников фотохимических процессов в организмах и их абиогенных прототипах, рассмотрим свойства возбужденных молекул этих соединений. Развитая система сопряженных двойных связей птеридина помимо UV радиации в области 250–280 нм поглощает также фотоны в диапазоне длин волн 300–400 нм. В спектре поглощения изоаллоксазина, в молекуле которого птеридиновая структура сконденсирована с бензольным кольцом, присутствует также полоса поглощения с максимумом при 440–470 нм и верхней границей около 520 нм. Положение максимумов поглощения и другие свойства возбужденных пигментов зависят от их молекулярного окружения, т. е. химической природы растворителя, концентрации в растворе ионов, в том числе протона, а при наличии связи хромофора с белком – соседствующих аминокислотных остатков.

Как и структура птеридинов и изоаллоксазинов, фотохимические свойства этих соединений обладают определенным сходством. Синглетно-возбужденные молекулы флавинов и птеридинов переходят (?) в триплетные состояния, имеющие (при измерении в жидком азоте) времена жизни порядка 0,1–1,0 с (Sun et al., 1972; Chahidi et al., 1981; Неверов и др., 1996; см. также обзор: Heelis, 1982). Поскольку, в отличие от короткоживущих синглетно-возбужденных пигментов, вступающих в химические реакции лишь в пространственно организованных системах, триплетные молекулы химически активны и в растворе, при поиске добиологических корней фотокатализа пристального внимания заслуживают именно реакции с участием триплетных пигментов.

Возбужденная поглощенным фотоном флавиновая (или птеридиновая) молекула способна акцептировать электроны даже от доноров с высокоположительным значением окислительно-восстановительного потенциала (E'_{o}). В результате реакции, идущей против термодинамического градиента, образуются низкопотенциальные продукты (Heelis, 1992; Kritsky et al., 1997). Первичные фотохимические реакции флавинов и птеридинов протекают по свободно-радикальному механизму (см. обзор: Heelis, 1982; а также: Ledbetter et al., 1995; Крицкий и др., 2001). Далее, диспропорционирование свободнорадикальных молекул приводит к образованию продуктов двух-электронного восстановления – дигидрофлавинов, дигидро- и тетрагидроптеридинов. В случае флавинов процесс может также приводить к ковалентному присоединению остатков окисляемого субстрата к изоаллоксазиновому гетероциклу (Heelis, 1982).

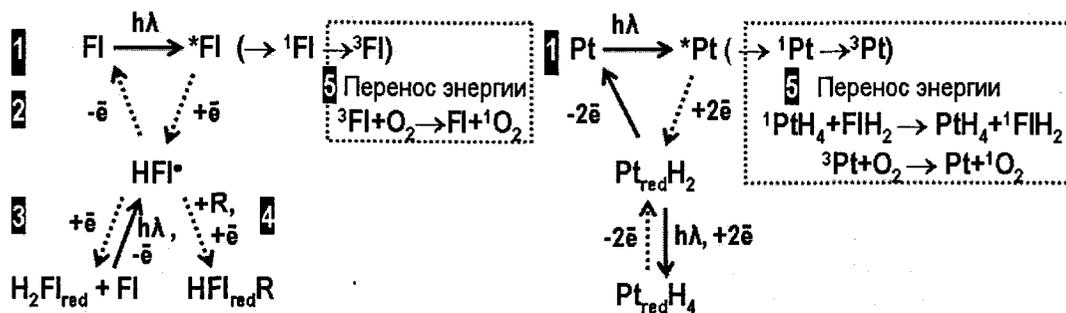


Рис. 2. Фотохимические реакции флавинов (FI) и птеридинов (Pt). На схеме опущены процессы с участием свободнорадикальных, а также изомерных форм птеридинов. (1) Поглощение фотона переводит молекулы в возбужденное состояние (1FI , 1Pt), сначала образуется возбужденное синглетное состояние (1FI , 1Pt), которое конвертируется в триплетное (3FI , 3Pt). Химические превращения возбужденных молекул, по существу, являются уже темновыми процессами. (2) Взаимодействие с донором электрона восстанавливает возбужденную молекулу и переводит ее в свободнорадикальное состояние. (3) Диспропорционирование двух свободнорадикальных молекул приводит к образованию окисленной молекулы и молекулы дигидроформы. (4) Свободный радикал флавина может также ковалентно связать радикал молекулы донора (R) с образованием аддукта $HFI_{red}R$. (5) Перенос энергии с 3FI или 3Pt на молекулярный кислород (O_2) приводит к генерированию синглетного кислорода (1O_2). В некоторых фотобелках энергия с синглетно-возбужденного птерина (МТГФ) переносится на флаavin, индуцируя его химическую активность. Сплошные стрелки соответствуют светозависимым реакциям, пунктирные – реакциям, в отношении которых действие света не установлено, но которые реализуются в химических или электрохимических реакциях

Флавины и птерины сенсбилизируют окислительные высокопотенциальных доноров с образованием восстановленных продуктов, обладающих более низким, чем у исходного донора электрона, значением окислительно-восстановительного потенциала. Так, например, флавины, рибофлавин, ФМН, ФАД, имеют низкие значения E'_o , которые составляют $-0,21$ В для пары ФМН- H_2 /ФМН и $-0,31$ В для пары ФМН- H^+ /ФМН. В исследованиях и моделях для фотовосстановления флавинов широко используют реакцию, в которой возбужденный изоаллоксазин или птеридин окисляет карбоксильные группы в составе этилендиаминтетраацетата ($E'_o \approx +0,4$ В) с последующим переносом электрона на акцептор с более отрицательным значением E'_o . В качестве такого акцептора используют Fe^{3+} -цитохром *c*, для которого значение E'_o составляет $+0,25$ В (Schmidt, Butler, 1976), либо сильный восстановитель – метилвиологен ($E'_o = -0,45$ В). Подобные фотореакции исследованы не только в водном растворе, но и в условиях, при которых липофильное производное флавина, включенное в искусственную липидную мембрану, фотокатализирует трансмембранный перенос электрона от донора к акцептору (Schmidt, 1984). Следует отметить, что фотохимия абиогенных изоаллоксазиновых пигментов принципиально сходна со свойствами биогенных молекул, например, рибофлавина или ФМН (Kolesnikov, Крицкий, 2001; Kolesnikov et al., 2008).

Нарушение системы сопряженных двойных связей при восстановлении птеридина или изоаллоксазина в их дигидроформы сдвигает полосы в спектре поглощения света в более коротковолновую (UV-B) область, тем самым резко снижая способность гетероцикла поглощать фотоны видимой и UV-A обла-

стей. Помимо дигидроформы у птеридинов (в отличие от флавинов) существует форма с более высоким уровнем двухэлектронного восстановления – тетрагидроформа. Возбужденное состояние дигидроптеридинов могут тушить как доноры электрона, восстанавливающие дигидроптеридин в тетрагидроформу, так и окислители (например, кислород), переводящие молекулу в полностью окисленное состояние (Людникова и др., 2008) (рис. 2).

В присутствии акцептора электрона возбужденный флавин (или птерин) фотокатализирует перенос электрона от донора на этот акцептор. В качестве акцептора может выступать как кислород (или его активированные формы), так и неокислородные акцепторы. Так, например, в качестве акцептора электрона для регенерации абиогенного флавинового фотосенсбилизатора в аноксигенной среде использовали Fe^{3+} -цитохром *c* (Kolesnikov et al., 2008). При условии регенерирования пигмента в фотохимически активную (окисленную) форму такая система способна функционировать вплоть до исчерпания молекул донора.

Диапазон участия флавинов и птеридинов в фотопроцессах, в том числе в организмах, существенно расширяется за счет межмолекулярного нерадиационного переноса энергии. Так, например, проявление химической активности дигидроформы флавина в реакционном центре фермента ДНК-фотолиазы зависит от миграции энергии с синглетно-возбужденного птеридинового (или дезазафлавинового) светосборщика (Sancar, 1994). В присутствии молекулярного кислорода перенос энергии возбуждения с триплетных молекул флавинов и птеридинов приводит к генерированию химически активного синглетного кислорода (1O_2). Квантовый выход его образования

составляет для рибофлавина 70 %, а для исследованных птеринов варьирует в пределах 10–30 % (Неверов, 1996; Егоров, 1999; Thomas et al., 2003).

Резюмируя, отметим, что по своим фотохимическим свойствам изоаллоксазины и птеридины, в том числе образующиеся в моделях абиогенных синтезов, представляют интерес для анализа эволюции химических систем в живые организмы. Эти соединения фотоактивны в UV-A области и коротковолновой зоне видимого спектра, т. е. в зоне, занимающей пограничное положение между спектральной областью, индуцирующей абиогенный синтез простых органических соединений, и радиацией Солнца, питающей процессы фотосинтеза. Способность коферментов использовать энергию фотонов для фотокатализа химических реакций привела к появлению гипотез, согласно которым фотокаталитические процессы, приводящие к запасанию свободной энергии в продуктах, могли служить функциональным прототипом фотосинтеза.

Коферментный фотокатализ в моделях предбиологических процессов

Фотокаталитическая консервация энергии света и проблема абиогенеза АТФ

Представления о коферментном фотокатализе как функциональном прототипе фотосинтеза, приводящем к накоплению свободной энергии в химических продуктах, уходят корнями в конец 50-х и начало 60-х годов XX века, когда А. А. Красновским была отмечена возможность участия в этих процессах никотинамидных коферментов, а Х. Гаффрон предположил, что в роли фотокатализаторов могли выступать флавины (Krasnovskii, 1958, 1981; Gaffron, 1962). Дальнейшему развитию этого направления способствовало открытие фотохимических функций возбужденных коферментов в современных белках (Sancar, 1994; Ahmad, Cashmore, 1994; Christie, Briggs, 2001), а также исследования нашей лаборатории, установившие возможность абиогенного синтеза фотокаталитически активных аналогов коферментов (Kritsky et al., 1998, 2001, 2004, 2006; Kritsky, Telegina, 2004; Крицкий, Телегина, 2004).

В процессах фотосинтеза энергия фотонов трансформируется в энергию связей химических соединений. Первичными химическими продуктами фотосинтетической цепи переноса электрона служат восстановленные формы никотинамидных коферментов (восстановленный никотинамидадениндинуклеотид-2'-фосфат, НАДФ-Н, либо (у фотосинтезирующих бактерий) восстановленный никотинамиддинуклеотид, НАД-Н), а также АТФ. Эти соединения играют в любой, не только в растительной, клетке роль свое-

образной энергетической валюты, обеспечивая законсервированной в их связях энергией разнообразные энергозатратные процессы, прежде всего биосинтетические реакции. Восстановленные никотинамидные коферменты имеют низкое значение электродного потенциала ($E'_0 = -0,32$ В) и играют роль универсальных доноров электронов и атомов водорода в реакциях метаболизма. Макроэнергетические фосфоангидридные связи АТФ служат другой формой консервации энергии фотонов при фотосинтезе.

Несмотря на отличие фотофизических и фотохимических механизмов, абиогенные флавиновые фотокатализаторы также способны резервировать энергию поглощенных фотонов в восстановленных продуктах и АТФ. Выше указывалось, что флавины и птеридины сенсibiliзируют окисление высокопотенциальных доноров с образованием восстановленных продуктов с более низким, чем у исходного донора электрона, значением окислительно-восстановительного потенциала. Флавины, рибофлавин, ФМН, ФАД, имеют низкие значения E'_0 , которые составляют $-0,21$ В для пары ФМН- H_2 /ФМН и $-0,31$ В для пары ФМН- H^+ /ФМН. В исследованиях и моделях широко используется реакция фотоокисления карбоксильных групп этилендиаминтетраацетата ($E'_0 \approx +0,4$ В), сопровождающаяся переносом электрона на акцептор. В качестве такого акцептора используют Fe^{3+} -цитохром *c* ($E'_0 = +0,25$ В), либо более сильный восстановитель – метилвиологен ($E'_0 = -0,45$ В). Эту реакцию фотокатализируют как биологические флавины, так и водная суспензия микросфер – продуктов самосборки абиогенносинтезированного флавопротеиноида (Kolesnikov et al., 2008). Остается неясной возможность фотовосстановления флавинами и птеридинами, в том числе абиогенными пигментами, молекул никотинамидных коферментов.

Под влиянием видимого (синего) или UV-AB излучения абиогенный флавопротеиноидный пигмент в составе микросфер фотокатализировал фосфорилирование молекул АДФ ортофосфатом с образованием АТФ, выход которого в расчете на моль исходного АДФ достигал 35 % (Kolesnikov, 2001; Крицкий и др., 2007; Kolesnikov et al., 2008). Эффективность фосфорилирования АДФ с образованием аденозиндифосфата (АДФ) была на порядок величин ниже, т. е. фотофосфорилирующая система проявляла субстратную специфичность (Kolesnikov et al., 2008). На рис. 3 представлены основные стадии процесса фотофосфорилирования. Можно полагать, что возбуждение абиогенного пигмента светом (рис. 3 (1)) и его взаимодействие с донором электрона приводило к образованию свободнорадикальных (семихиноновых) молекул флавина (рис. 3 (2)). Диспропорционирование семихинона в отсутствие акцептора электрона, способного регенерировать окисленную форму флавина, приводило к образованию молекул окисленной и дигидроформ флавина, относительно быстро ис-

черпанию фотохимически активного пигмента и, как следствие, к запуску процесса (рис. 3 (3)). Необходимую для эффективного синтеза АТФ регенерацию флавинового пигмента может осуществлять кислород (рис. 3 (4)), а также бескислородные акцепторы электрона, например, Fe^{3+} -цитохром *c*. Поскольку ранее сообщалось, что выход АТФ в результате сенсibilизированного рибофлавином фосфорилирования АДФ в водном растворе не превышал одного процента (Лозина и др., 1986), можно полагать, что высокая эффективность процесса в микросферах обусловлена связью сенсibilизатора с полимерной матрицей и, возможно, адсорбцией на ней субстрата фосфорилирования. В пользу такого заключения свидетельствует высокоэффективное фосфорилирование молекул АДФ, сорбированных на поверхности частиц глинистого минерала монтмориллонита, под воздействием ультрафиолета без участия дополнительных органических сенсibilизаторов (Крицкий и др., 2007).

Механизм фотофосфорилирования с участием флавопротеиноидных микросфер отличен от аналогичного процесса в биологических системах. В качестве вероятного механизма рассматривается прямое взаимодействие свободнорадикальных молекул флавина с молекулой АДФ, образование радикальной формы АДФ \cdot и ее фосфорилирование ортофосфатом (Неделина, 1997) (рис. 3 (5, 6)).

Установление эффективных путей фосфорилирования АДФ в совокупности с недавно разработанной нами химической моделью абиогенного синтеза его нуклеотидного предшественника (5'-АМФ) позволяет с большей долей вероятности говорить о доступности этих соединений в абиотической среде. Физические условия синтеза АМФ (термолиз соединений-предшественников в бескислородной среде) были близки условиям модельной реакции, в которой образовывался флавопротеиноидный сенсibilизатор фотофосфорилирования, но в качестве суб-

стратов авторы использовали соединения, участвующие в синтезе АМФ в клетке (Крицкий и др., 2007). Существование в абиотической среде реальных путей образования АТФ имело принципиальное значение не только при формировании отдельных звеньев метаболизма, но и в самоорганизации метаболической системы клетки в целом (Галимов, 2001).

Возникает вопрос, в какой мере эффективность преобразования световой энергии в рассмотренном абиогенном процессе сравнима с хлорофилльным фотосинтезом? Иными словами, мог ли фотокаталитический процесс с участием флавинов или птерицинов служить (пусть даже чисто теоретически) эволюционным конкурентом фотосинтеза?

Сопоставим параметры фотосинтетического фосфорилирования и фотофосфорилирования, сенсibilизированного флавопротеиноидными микросферами в модельной системе (табл. 1). По своим параметрам механизм консервации световой энергии флавопротеиноидной системой вписывается в современные сценарии ранней эволюции жизни. Его особенностью оказывается адаптация к спектральной активности солнечной радиации, достигавшей поверхности Земли до обогащения атмосферы кислородом и возникновения озонового экрана. Как указывалось выше, спектр поглощения света изоаллоксазином имеет максимумы в ультрафиолетовой области при 260 и 375 нм, а его длинноволновая полоса поглощения с пиком при 440–470 нм и верхней границей около 520 нм близка к максимуму энергии солнечной радиации, не подвергшейся фильтрации озоно-

Таблица 1

Сравнительная эффективность фотосинтетического фосфорилирования и фотофосфорилирования, сенсibilизированного флавопротеиноидными микросферами

$Fl + hv \longrightarrow {}^1Fl \longrightarrow {}^3Fl$	(1) Возбуждение флавинового пигмента светом
${}^3Fl + RH \longrightarrow FlH\cdot + R$	(2) Образование флавинового семихинона $FlH\cdot$
$2 FlH\cdot \longrightarrow FlH_2 + Fl$	(3) Диспропорционирование семихинона
$FlH\cdot + O_2 \longrightarrow Fl + O_2\cdot^- + H^+$	(4) Окислительная регенерация пигмента
$FlH\cdot + АДФ \longrightarrow Fl + АДФ\cdot + H^+$	(5) Образование свободнорадикальной формы АДФ
$АДФ\cdot + P_i \longrightarrow АТФ + H_2O$	(6) Фосфорилирование АДФ \cdot ортофосфатом

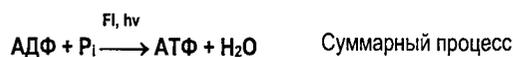


Рис. 3. Сенсibilизированное флавопротеиноидными микросферами фотофосфорилирование АДФ ортофосфатом (P_i) с образованием АТФ

Параметры процесса	Фотосинтез	Флавопротеиноидная модель
Спектральный диапазон, нм	400–900	300–520
Энергия одного эйнштейна в длинноволновом максимуме поглощения, кДж	170	260
ϵ_{\max} , $ММ^{-1} см^{-1}$	≈ 100	≈ 10
Количество Р-О-Р-связей на один поглощенный фотон	1 (плюс 1,5 связи как эквивалент «окисления НАДФ-Н»)	1
Энергия поглощенных фотонов Энергия Р-О-Р-связей	18 (или 45 с учетом «окисления НАДФ-Н»)	11

вым экраном. Пигменты современного фотосинтетического аппарата поглощают менее богатые энергией фотоны вплоть до красной (и даже инфракрасной у некоторых фотосинтезирующих бактерий) области спектра. Теоретический выход АТФ в результате фотосинтетического фосфорилирования составляет 1,0 моль на один эйнштейн (т. е. на один моль поглощенных квантов) (Govindjee, 1982). Что касается фотофосфорилирования в флавопротеиноидной модели, то, в идеальном случае, она также может синтезировать одну молекулу АТФ на один эйнштейн. (В действительности обе величины имеют более низкое значение.) С учетом того, что пигменты фотосинтеза утилизируют энергетически менее богатые фотоны, флавопротеиноидная система почти в два раза более расточительна, чем фотосинтетический аппарат.

Следует учесть, что синтез макроэргической фосфоангидридной связи в молекуле АТФ – не единственная форма запасаения энергии в световой стадии фотосинтеза. Другим высокоэнергетическим продуктом служит универсальный донор восстановленных эквивалентов НАДФ-Н (или НАД-Н у фотосинтезирующих бактерий) в количестве одной молекулы на два поглощенных фотона (у фотосинтезирующих бактерий эта величина может достигать 1,5 молекулы на один фотон). Поскольку окисление одной молекулы восстановленного никотинамидного кофермента в дыхательной цепи клетки эквивалентно образованию трех молекул АТФ, можно теоретически принять, что дополнительно к одной образовавшейся молекуле АТФ могут возникнуть еще три.

Хотя эти расчеты достаточно приблизительны даже для идеализированных и, тем более, для реальных систем, можно заключить, что в энергетическом плане фотосинтетический аппарат способен консервировать энергию в соединениях-продуктах всего лишь в четыре раза эффективнее, чем флавопротеиноидная модель. Существенную поправку вносит, однако, различие коэффициентов молярной экстинкции хлорофилла и изоаллоксазиновых пигментов. Это различие достигает 40 крат в пользу хлорофилла, т. е. даже теоретически флавопротеиноидная система утилизации энергии существенно уступает хлорофилльной. Проведенное сопоставление помогает понять, почему именно хлорофилльный фотосинтез занял место глобального преобразователя солнечной энергии в биосфере.

Фотохимически активные коферменты и эволюция мира РНК

При рассмотрении роли флавинов и птеринов в эволюции метаболизма невозможно игнорировать структурное сходство этих коферментов (а также коферментных производных никотинамида) с нуклеотидами, как и наличие коферментных функций у нуклеозидфосфатных производных всех оснований

РНК. Исследование эволюции коферментов (в том числе попытка реконструировать их абиогенез) переплетается с исследованием эволюции полинуклеотидов (Lohrmann, Orgel, 1976). Эти исследования приобрели особое значение в рамках гипотез о мире РНК, согласно которым полинуклеотиды полностью обеспечивали не только генетические, но и каталитические функции древнейших организмов. Выше (разд. 2) представляют интерес эксперименты, показавшие возможность образования ряда нуклеотид-содержащих и квазидинуклеотидных коферментов в реакциях, катализируемых рибополинуклеотидами (Huang et al., 2000).

Рибозимы, состоящие исключительно из канонических нуклеотидов, проявляют большое разнообразие каталитических активностей. Среди рибозимов, выделенных из организмов, а также полученных в результате лабораторного синтеза и искусственного отбора макромолекул, преобладают активности, катализирующие расщепление и формирование межнуклеотидных фосфодиэфирных связей, а также формирование пептидной связи (Green, Noller, 1997; Bartel, Unrau, 1999). В плане обсуждаемой проблемы нельзя не упомянуть эксперименты, в которых рибополинуклеотиды катализировали образование нуклеотид-содержащих и квазидинуклеотидных коферментов (Huang et al., 2000). В то же время рибозимы не могут эффективно катализировать редокс-реакции, составляющие основу энергетического метаболизма. Расширить каталитические и, особенно, фотокаталитические свойства полимера могла связь с полинуклеотидом таких редокс-агентов, как птеридиновые и изоаллоксазиновые основания (Visser, 1984; Connel, Christian, 1993; Крицкий, Телегина, 2004; Kritsky, Telegina, 2004). К настоящему времени накоплены свидетельства образования нековалентных аптамерных комплексов полинуклеотидов с коферментом (Lauhon, Szostak, 1995; Fan et al., 1996; Hubler et al., 1997), а также ковалентного включения коферментных молекул в полимер.

Известно, что при воздействии энергетических факторов (ультрафиолетового излучения, термического воздействия и др.) на молекулы АМФ, адсорбированные на минеральной поверхности, образуются олигонуклеотидные цепи с 5',3'-фосфодиэфирными связями между мономерами (Otroshchenko, Vasileva, 1976; Strigunkova et al., 1986). В аналогичных условиях возможна также конденсация нуклеотидного мономера (АМФ) с коферментом (ФМН), которая может приводить к образованию олигомеров, содержащих помимо аденинового и изоаллоксазиновый гетероцикл (Telegina et al., 2007).

Хотя к настоящему времени изоаллоксазиновые или птеридиновые основания не обнаружены в составе нуклеиновых кислот современных организмов, опыты *in vitro* показали, что в реакциях, катализируемых ферментными белками и рибозимами, могут образовываться полинуклеотиды, содержащие наря-

ду с каноническими основаниями ковалентносвязанные коферментные группы, например, изоаллоксазин и никотинамид (гетероцикл, входящий в состав НАД⁺ и НАДФ⁺) (Malyin, Shemyakin, 1979; Liu, Orgel, 2000; Huang, 2003). Коферментные гетероциклы могут быть включены в полинуклеотидную цепь с использованием химических методов автоматизированного полинуклеотидного синтеза. При этом избирательная замена в полинуклеотидной цепи пуринового основания на птеридин практически не влияла на устойчивость уотсон-криковских пар в полимере (Driscoll et al., 1997; Hawkins, 2001; Hawkins et al., 2001). Существуют также свидетельства образования полноценных водородных связей между нуклеиновыми основаниями и изоаллоксазином, а также никотинамидом (Lauhon, Szostak, 1995; Fan et al., 1996; Liu, Orgel, 2000; Roychowdhury-Saha et al., 2002).

При этом местоположение коферментной группы в цепи могло играть роль селективного признака в эволюции, поскольку фотохимическая активность коферментной группы подвержена влиянию стэкин-г-взаимодействия с основаниями соседних звеньев. Так, например, в результате внутримолекулярного стэкинга отток энергии возбуждения от изоаллоксазина к аденину приводит к снижению интенсивности флуоресценции и фотохимической активности ФАД по сравнению с рибофлавином или ФМН (Sun et al., 1972; Heelis, 1982). При введении коферментного основания (птеридина) в состав полинуклеотидной цепи снижение флуоресценции вследствие стэкин-г-тушения наблюдается лишь при определенном сочетании соседствующих оснований (Hawkins et al., 2001).

Фотокаталитическая активность флавинов и птеринов может рассматриваться как селективный признак, повышающий способность системы к получению энергии извне и, тем самым, поддерживающий ее метаболическую стабильность. В то же время присутствие фотоактивной коферментной группировки могло иметь и отрицательные последствия, повышая риск фотодеградации соседних мономеров. Известно, что изоаллоксазин и птеридин, как и нуклеиновые основания, разрушаются под воздействием радиации с длиной волны ниже 300 нм. Формирование в атмосфере Земли озонового экрана, ослабившего проникновение на поверхность планеты этой составляющей солнечного спектра, снизило риск прямой фотодеградации оснований РНК, но не могло защитить их от разрушения свободными радикалами и активными формами кислорода, генерируемыми птеридинами и изоаллоксазинами (Heelis, 1982; Heverov и др., 1996; Егоров и др., 1999; Thomas et al., 2003). Такая опасность могла послужить причиной исключения этих гетероциклов из состава полинуклеотидов. Можно думать, что после вытеснения из полинуклеотидов они смогли удержаться в биологических системах, сменив связывающий их полимер. Аффинное связывание коферментов, расширяющее каталитический диапазон генетически упорядочен-

ных полипептидов, оказалось селективным признаком, обеспечившим выживание обладавших ими примитивных организмов.

Обсуждая участие коферментов в эволюции полинуклеотидов, нельзя не коснуться вопроса о том, каким образом сформировалась существующая структура полинуклеотидов, т. е. была ли она химически детерминирована и инвариантна, либо в ходе эволюции произошел отбор полимерных структур, способных выполнять кодирующие (а также генетические) функции? Исследование химических моделей нуклеиновых кислот показало, что ряд химических модификаций сахарофосфатного скелета молекулы, вплоть до его полной замены на пептидо-подобную структуру, не лишают полинуклеотид специфической структуры и даже матричных свойств (Nielsen et al., 1991; Echenmoser, 1999; Nelson et al., 2000). Логично предположить, что существующий квартет оснований (А, Г, У, Ц) представляет собой результат эволюционного отбора из более широкого набора соединений, среди которых были и такие абиогенные гетероциклы, как птеридин и изоаллоксазин.

Функции возбужденных молекул коферментов в белках современных организмов

Коферменты – сенсоры фотонов в белках

Среди обсуждаемых проблем не менее важен вопрос, являются ли процессы с участием возбужденных изоаллоксазинов и птеридинов чисто химическим феноменом, моделирующим постулированные исследователями процессы предбиологической эволюции, либо они выходят за рамки моделей и реализуются в современных организмах? Вопрос о совместимости коферментного фотокатализа с современным метаболизмом важен для поисков эволюционной преемственности добиологических и биологических процессов.

Хотя функция коферментов как преобразователь солнечной энергии для обеспечения жизненных функций организмов не была востребована эволюцией, процессы с участием их возбужденных молекул нашли место в современном метаболизме как часть регуляторной системы, адаптирующей организм к среде обитания. У самых разнообразных организмов молекулы коферментов функционируют в качестве сенсоров фотонов в фоторецепторах, контролирующих процессы роста и клеточной дифференцировки, синтез белков фотосинтетического аппарата, проявление циркадных ритмов, а также содержатся в светозависимых ферментах, репарирующих ДНК, поврежденную ультрафиолетовым излучением.

Среди белков, в которых флавины и птерины играют роль фотосенсоров, хронологически первым

было открыто семейство фотолиаз – ферментов фоторепарации ДНК, катализирующих расщепление ковалентных сшивок, которые образуются между соседними пиримидиновыми основаниями в результате воздействия на ДНК UV-BC радиации (Sancar, 1994). Этим ферментам гомологичны криптохромы – пигменты, опосредующие регуляцию светом роста и развития растений, а также «перевод стрелок» часового механизма циркадных ритмов, в том числе у животных организмов (Ahmad, Cashmore, 1994; Lin et al., 1995; Hsu et al., 1997). Каждая молекула белков этой группы связывает по два хромофора. Хромофором I в фотолиазах служит дигидрофлавинадениндинуклеотид (ФАДН₂, точнее, его анионная форма ФАД-Н⁻), расположенный в активном центре фермента, а хромофором II (антенной-светосборщиком) – 5,10-метенилтетрагидрофолат (МТГФ) или, у некоторых прокариот, 7,8-диметил-10-окси-5-дезазаарибофлавин (ДАФ). Последнее соединение, содержащее изоаллоксазиновый гетероцикл, в котором N5 атом азота заменен углеродом, – часть фактора F₄₂₀, кофермента, участвующего в переносе гидрид-иона в метаболизме одноуглеродных групп у микроорганизмов-метаногенов (Graham et al., 2003). Хромофорами криптохромов служат, соответственно, МТГФ и ФАД (Lin et al., 1995).

Особенностью другой группы коферментсвязывающих фоторецепторов оказывается присутствие в белке PAS-доменов (Taylor, Zhulin, 1999). Эти домены распространены в рецепторных и регуляторных белках у разных организмов. Их разновидность, LOV-домены (Light, Oxygen, Voltage), формируют в комплексе со связанным флавином (ФМН, либо ФАД) сенсор фотонов, а в других белках эти домены функционируют как датчики концентрации кислорода и уровня электрического потенциала (Christie, Briggs, 2001). К этой группе белков относятся фототропины, т. е. рецепторы света в процессах фототропизма растений, а также фоторецепторные белки WCC (White Collar Complex) и VIVID, контролирующие онтогенез гриба *Neurospora crassa* (Linden et al., 1997; Schwerdtfeger, Linden, 2003). Некоторые PAS(LOV)-доменные белки (фототропины) оказываются серин-треониновыми протеинкиназами. Фоторецепторный комплекс WCC, по-видимому, служит фактором транскрипции, взаимодействующим с GATA-последовательностями промотора, и, возможно, контролирует другие регуляторные процессы в клетке (Крицкий и др., 2005). Функции LOV-домена реализуются в результате присоединения возбужденного флавина к одному из цистеинильных остатков в составе домена, что влечет за собой изменение конформации белковой молекулы (Salomon et al., 2000; Schwartz et al., 2001; Dittrich et al., 2005).

Еще одно семейство фоторецепторов составляют белки с флавинсвязывающими BLUF-доменами, например, регулятор экспрессии генов фотосинтетического аппарата AppA и светозависимая аденилил-

циклаза из *Euglena gracilis* (Braatsch et al., 2002; Gomelsky, Klug, 2002; Iseki et al., 2002). Наконец, к светочувствительным белкам, в которых связанный кофермент играет роль хромофора-фотосенсора, можно отнести нитратредуктазы эукариот (сосудистых растений, зеленых водорослей и высших грибов). Фотохимическая активность триплетно-возбужденного ФАД, входящего в состав их молекул, переключает фермент из неактивного в каталитически активное состояние (De la Rosa et al., 1989).

Существует ряд принципиальных отличий коферментсвязывающих фоторецепторов и таких участников фотобиологических процессов, как белки реакционных центров и антенные пигменты фотосинтеза, или родопсин. Сами белки и их хромофоры не являются интегральными компонентами мембран, а функционируют в водной фазе клетки. В некоторых из них, например, в фототропинах, химическую активность проявляют триплетные, а не синглетно-возбужденные состояния флавинов, т. е. реализуется фотохимический механизм, более типичный для растворов, а не для структурированных систем (Schwartz et al., 2001; Dittrich et al., 2005).

Проблемы эволюции коферментсвязывающих фоторецепторов

При эволюционном анализе, в том числе при попытках экстраполировать информацию о современном метаболизме к «нулевому времени», т. е. к самым ранним этапам биологической эволюции, обращают на себя внимание как апобелковая часть коферментсвязывающих фоторецепторов, так и сами коферменты-хромофоры. Известные сегодня группы коферментсвязывающих светочувствительных белков не проявляют сходства первичной структуры, причем структурные гомологии не прослеживаются и в доменах, связывающих хромофор-фотосенсор. Можно заключить, что происхождение этих белков от общего предка маловероятно, а сходство хромофоров оказывается следствием конвергентной эволюции.

Более продуктивен анализ эволюционно-таксономических взаимоотношений между белками в рамках отдельных семейств фоторецепторов. Результаты исследования семейства «фотолиазы-криптохромы» свидетельствуют об относительной древности ДНК-фотолиаз по сравнению с эволюционно более молодой группой криптохромов, хотя произвести оценку их абсолютных возрастов затруднительно (Chaves et al., 2006). Перспективные результаты получены при сравнительном исследовании фототропинов и других PAS(LOV)-доменосодержащих белков. Так, например, вызывает интерес предположение о возможном происхождении светочувствительных LOV-доменов от рецепторных белков, функционировавших в качестве редокс-сенсоров (Taylor, Zhulin, 1999). При поиске древних прототипов белков, в состав

которых входит фотохимически активный флаavin, были обнаружены гены фототропинов не только у растений-эукариот, но также в клетках гетеротрофных прокариотических микроорганизмов (Losi, 2004).

Рассматривая причины, обусловившие «выбор» апобелками коферментов в качестве хромофоров-фотосенсоров, следует, прежде всего, отметить уникальность этой ситуации. Дело в том, что хромофору-фотосенсоры других светочувствительных белков (хлорофиллы, билины, ретиналь) представляют собой специализированные молекулы, не несущие самостоятельных функций в «темновом» метаболизме. Неизменное присутствие коферментов в клетках делает ненужным формирование специализированного биосинтетического пути для образования фотосенсора, что можно расценивать как положительный признак при эволюционном отборе подходящих хромофоров. В более широком эволюционном аспекте подобное совмещение молекулами совершенно различных метаболических функций – не редкость. Ярким примером служит выполнение рибонуклеозидфосфатами не только функций предшественников и мономеров РНК, но также функций коферментов в биокатализе.

Возникает вопрос, каковы могли быть специфические критерии отбора флавинов (ФМН, ФАД, ДАФ) и одного из птеринов (МТГФ) на роль фотосенсоров? Можно ли ожидать, что среди структурно сходных с ними молекул будут обнаружены ранее неизвестные сенсоры фотонов в физиологических рецепторах света? Вопрос закономерен еще и потому, что некоторые из этих соединений, например, птерины, активны в фотохимических реакциях и могут рассматриваться в качестве потенциальных рецепторов света в физиологических процессах (Galland, Senger, 1988; Людникова и др., 2009).

Для ответа на этот вопрос необходимо рассмотреть свойства молекул, определяющие их способность поглощать кванты света. Ограничимся анализом спектров поглощения света соединениями, имеющими отношение к коферментным функциям в биокатализе и структурно сходными с нуклеотидным модулем. В эту группу соединений входят окисленные и восстановленные формы флавиновых и птериновых коферментов (в том числе одноуглеродные производные тетрагидрофолиевой кислоты), биологические птерины без известных коферментных функций, рибонуклеотиды, а также такие коферменты, как пиридиновые нуклеотиды, тиаминпирофосфат и пиридоксальфосфат.

Нанесем на график значения коэффициентов молярной экстинкции (ϵ_{\max}) в длинноволновых максимумах поглощения этих соединений как функцию длины волны этого максимума (λ_{\max}) (рис. 4). Чтобы отсеять соединения, участие которых в физиологической рецепции света маловероятно, введем два ограничения. Во-первых, устраним соединения, максимум поглощения которых находится вне физиологи-

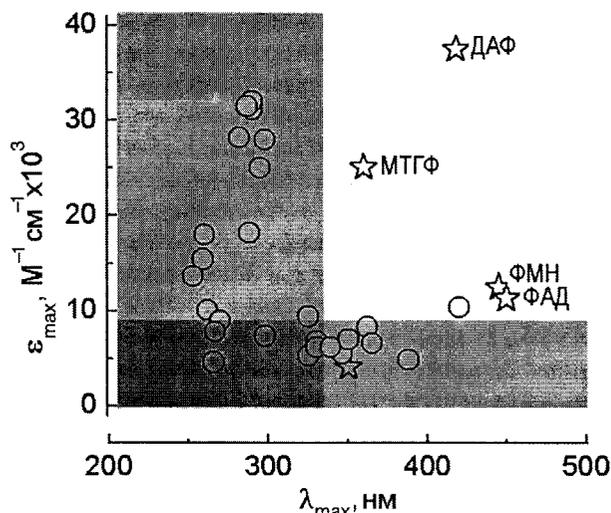


Рис. 4. Величина коэффициента молярной экстинкции (ϵ_{\max}) как функция длины волны максимума поглощения нуклеотидов и коферментов (λ_{\max}). Взяты значения длинноволновых максимумов поглощения рибонуклеотидов, биологических птеринов, флавинов и никотинамидных коферментов и их восстановленных форм, а также одноуглеродных производных тетрагидрофолиевой кислоты

чески приемлемого диапазона спектра (ниже 330 нм). Во-вторых, установим такую нижнюю границу значения ϵ_{\max} , т.е. способности молекулы поглощать свет, которая еще позволяет ей эффективно выполнять функцию фотосенсора. Можно думать, что эта граница лежит между величиной ϵ_{450} для окисленных флавинов, функционирующих в качестве фотосенсоров в белках, и ее значением для дигидроформы (ФАД- H_2), не способной делать это самостоятельно и нуждающейся в передаче энергии возбуждения с антенной молекулы МТГФ или ДАФ. После введения таких ограничений из числа реальных претендентов устраняются практически все соединения, кроме ранее обнаруженных в фоторецепторах ФМН, ФАД, МТГФ и ДАФ. Исключение составляет окисленная форма одного из птеринов (сепиаптерина), не принимающая активного участия в метаболизме клетки. Таким образом, круг коферментов-фотосенсоров, по-видимому, близок к уже известному набору молекул, и участие в нем таких фотохимически активных соединений, как птериновые коферменты, маловероятно.

Анализ структурных особенностей одного из фотосенсоров, МТГФ, позволяет подойти к пониманию стратегии отбора коферментных молекул для выполнения фотосенсорной функции. Данное соединение – коферментное производное тетрагидрофолиевой кислоты, молекула которой в комплексе с ферментными белками осуществляет перенос и химическую трансформацию одноуглеродных радикалов. МТГФ занимает центральное место в системе этих метаболических реакций и непосредственно участвует в биосинтезе ряда соединений, например,

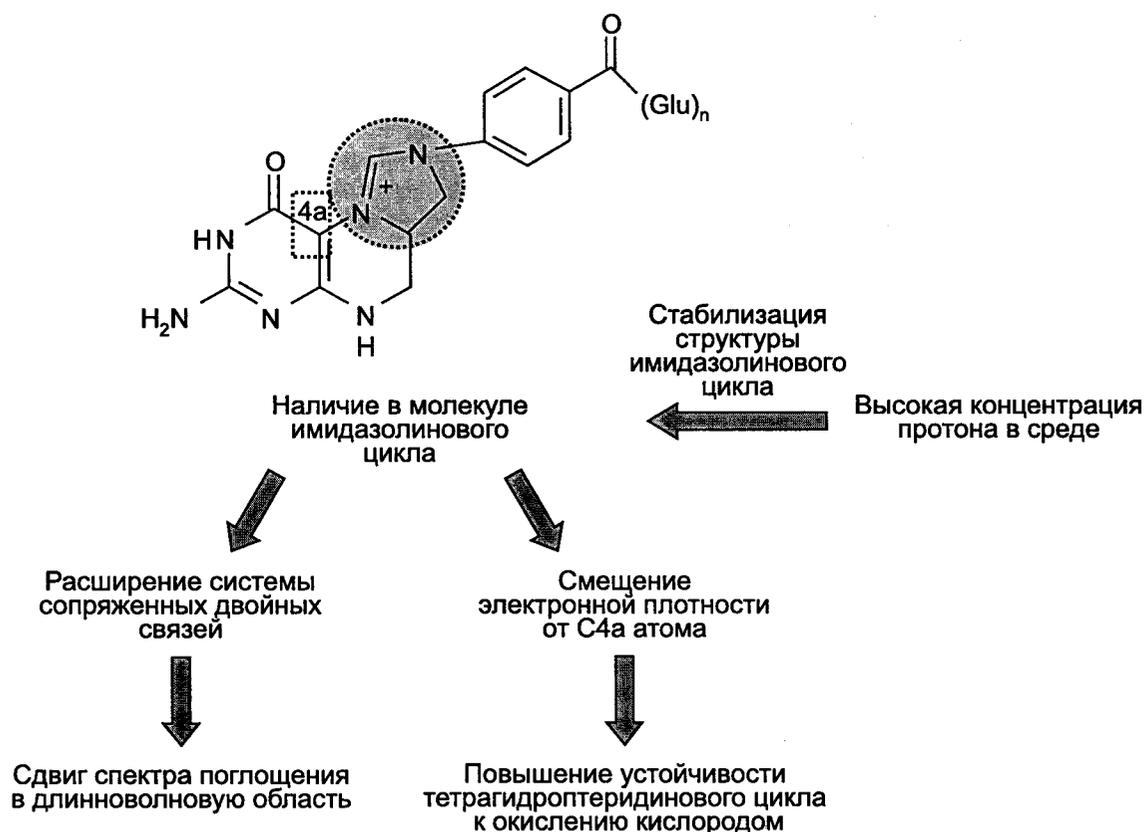


Рис. 5. Особенности структуры молекулы МТГФ, определяющие ее фотохимические свойства. Пунктирными рамками выделены C4a атом птеридинового гетероцикла и имидазолиновый цикл

аденинового гетероцикла аденозинмонофосфата. Возникает вопрос, какие специфические свойства МТГФ сыграли решающую роль при его отборе на роль фотосенсора?

МТГФ функционирует в ДНК-фотолиазах и криптохромах в качестве антенного пигмента, т. е. энергия его возбужденного состояния мигрирует на флавин реакционного центра, индуцируя, тем самым, химическую активность флавина (Sancar, 1994). Выполнению антенной функции способствует сочетание в молекуле МТГФ высокой способности поглощать фотоны ($\epsilon_{\max} = 24900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) в физиологически приемлемом диапазоне спектра ($\lambda_{\max} = 355 \text{ nm}$) с устойчивостью к фотохимическим превращениям, в том числе к фотолизу (Телегина и др., 2005). Максимум поглощения на границе UV-A и видимой области и высокий коэффициент экстинкции выгодно отличают фотонпоглощающую способность МТГФ от метильных, формильных и других одноуглеродных производных тетрагидрофолиевой кислоты, а также от большинства других коферментов. Молекулы МТГФ устойчивы к фотолитической деградации, прежде всего к окислению тетрагидроптеридинового гетероцикла, причем присутствие кислорода не стимулирует процесс фотолиза. Рассмотрим, каким образом эти свойства могут быть связаны с особенностями структуры молекулы МТГФ (рис. 5).

Ключевое значение имеет присутствие в МТГФ имидазолинового гетероцикла, дополняющего сис-

тему сопряженных двойных связей тетрагидроптеридина. Его наличие приводит к длинноволновому сдвигу максимума поглощения МТГФ приблизительно на 50 нм относительно других тетрагидрофолатов. Благодаря своему положительному заряду имидазолиновый цикл обеспечивает смещение электронной плотности от атакуемого кислородом атома C4a птеридина, что затрудняет окисление тетрагидроптеридинового кольца (Davis, Kaufman, 1989). Фотовозбуждение не приводит к ускорению процесса окисления (Телегина и др., 2005). Поскольку имидазолиновый цикл МТГФ стабилен только в кислых условиях, а при значениях pH среды $\geq 3,0$ он разрушается, важным фактором, обеспечивающим структуру МТГФ и его функцию хромофора-фотосенсора, становится концентрация протонов в среде. В результате способность эффективно поглощать фотоны в физиологически приемлемом диапазоне спектра в сочетании с устойчивостью к окислению и фотолизу оказывается следствием наличия в МТГФ имидазолинового цикла при условии поддержания в среде высокой концентрации протонов – в ДНК-фотолиазах их источником могут служить остатки глутаминовой и аспарагиновой кислот. Таким образом, структурные особенности обеспечивают молекуле свойства, необходимые для функционирования в качестве хромофора-фотосенсора.

Заключение

Фотобиохимическое исследование флавиновых и птерициновых коферментов представляет собой область, в которой анализ свойств и функций молекул в моделях добиологических систем переплетается с поиском метаболических реликтов в современных организмах. Тем самым, исследование в этом направлении – это целенаправленный анализ эволюционной преемственности преметаболических и метаболических процессов.

Планируя экспериментальные исследования в этой области, следует сказать, что сохраняет приоритетное значение разработка новых моделей абиогенного синтеза коферментов и функциональных фотокаталитических систем с их участием. При этом особое значение приобретают системы, в которых абиогенные коферменты встроены в разнообразные матрицы как минерального, так и органического (в том числе полинуклеотидного) состава. Разработка подобных каталитических моделей, также как и систем, преобразующих энергию света в энергию макроэргов АТФ и химических связей других метаболитов, интересна не только в теоретическом плане, но имеет практическую перспективу, как один из подходов к созданию нанотехнологических устройств разного назначения.

Важным условием конструирования таких моделей оказывается корректный подбор физико-химических условий – геофизических и геохимических параметров среды, в которой система функционирует. Они не должны вступать в конфликт с условиями, ранее обеспечившими абиогенный синтез ее компонентов. При выполнении этих требований исследование таких моделей позволит решить ряд фундаментальных проблем ранней эволюции процессов метаболизма, в том числе проблем, выходящих за рамки анализа энергообеспечения организмов.

Что же касается поиска реликтов фотохимической активности коферментов в современных организмах, то основные задачи исследований в данном направлении можно сформулировать как: 1) поиск эволюционно древних мотивов структуры белка, ответственных за связывание и функционирование возбужденных хромофоров коферментной природы, и 2) анализ молекулярных особенностей хромофорных молекул, определивших их эволюционный отбор на роль фотосенсора. Эти исследования ограничиваются сегодня сравнительным анализом функций фотосенсоров коферментной природы в фоторецепторных белках представителей различных царств живой природы. К сожалению, такая эволюционно древняя группа флавиносвязывающих белков, как флаводоксины, имеет пока ограниченное значение для подобного анализа вследствие того, что фотохимическая активность флавиновых хромофоров этих белков относительно слаба и, по-видимому, не связана с физиологическими процессами в организме.

Литература

- Галимов Э. М. (2001) Феномен жизни. Между равновесием и нелинейностью. М.: URSS. 254 с.
- Егоров С. Ю., Красновский А. А., мл., Баитанов М. Е., Миронов Е. А., Людникова Т. А., Крицкий М. С. (1999) Исследование фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода птеринами и флавинами методом разрешенного во времени измерения фосфоресценции кислорода при лазерном возбуждении // Биохимия. Т. 64. № 10. С. 1117–1121.
- Колесников М. П., Крицкий М. С. (2001) Исследование химической структуры и фотохимической активности абиогенного флавинового пигмента // Журнал эвол. биохим. физиол. Т. 37. № 5. С. 385–390.
- Крицкий М. С., Белозерская Т. А., Соколовский В. Ю., Филиппович С. Ю. (2005) Фоторецепторный аппарат гриба *Neurospora crassa* // Мол. биол. Т. 39. № 4. С. 602–617.
- Крицкий М. С., Колесников М. П., Телегина Т. А. (2007) Моделирование абиогенного синтеза АТФ // Доклады Академии наук. Т. 417. № 2. С. 265–268.
- Крицкий М. С., Телегина Т. А. (2004) Коферменты и эволюция мира РНК // Успехи биол. химии. Т. 44. С. 341–364.
- Крицкий М. С., Телегина Т. А., Людникова Т. А., Умрихина А. В., Земскова Ю. Л. (2001) Участие свободных радикалов в фотовосстановлении птеринов и фолевой кислоты // Доклады Академии наук. Т. 380. № 3. С. 408–410.
- Лозина Т. А., Неделина О. С., Каюшин Л. П. (1986) Влияние аденозиндифосфата на светозависимое поглощение кислорода флавинами // Биофизика. Т. 31. № 1. С. 10–15.
- Людникова Т. А., Дашина О. А., Телегина Т. А., Крицкий М. С. (2009) Исследование фотохимических свойств биоптерина и его восстановленных форм // Прикл. биохим. микробиол. Т. 45. № 1 (в печати).
- Неверов К. В., Миронов Е. А., Людникова Т. А., Красновский А. А., мл., Крицкий М. С. (1996) Фосфоресцентный анализ триплетных состояний птеринов в связи с их фоторецепторными функциями в биологических системах // Биохимия. Т. 61. № 9. С. 1627–1636.
- Неделина О. С. (1997) Биосинтез аденозинтрифосфата. Элементарный химический акт синтеза АТФ в окислительном фосфорилировании. М.: ИБХФ РАН. 304 с.
- Телегина Т. А., Людникова Т. А., Земскова Ю. Л., Крицкий М. С. (2005) Исследование устойчивости 5,10-метенилтетрагидрофолевой кислоты к действию ультрафиолетовой радиации // Прикл. биохим. микробиол. Т. 41. № 3. С. 315–323.
- Ahmad M., Cahsmore A. R. (1993) HY-4 genes of *A. thaliana* encodes a protein with characteristics of a blue-light photoreceptor // Nature. Vol. 366. P. 162–166.
- Bartel D. P., Unrau P. J. (1999) Constructing an RNA world // Trends Biochem. Sci. Vol. 241. P. 9–13.
- Braatsch S., Gomely M., Kuphi S., Klug G. (2002) A single flavoprotein, AppA, integrates both redox and light signals in *Rhodobacter spheroides* // Mol. Microbiol. Vol. 45. № 3. P. 827–836.
- Breaker R. R., Joyce G. F. (1995) Self-replication of coenzymes by ribozymes // J. Mol. Evol. Vol. 42. P. 551–558.

- Chahidi C., Aubaily M., Momzikoff A. et al. (1981) Photophysical and photosensitizing properties of 2-amino-4-pteridinone: a natural pigment // *Photochem. Photobiol.* Vol. 33. P. 641–649.
- Chaves I., Yagita K., Barghoorn S. et al. (2006) Functional evolution of the photolyase/cryptochrome protein family: importance of the C terminus of mammalian CRY1 for circadian core oscillator // *Mol. Cell. Biol.* Vol. 26. № 5. P. 1743–1753.
- Christie J. M., Briggs W. R. (2001) Blue light sensing in higher plants // *J. Biol. Chem.* Vol. 276. P. 11457–11460.
- Christie J. M., Salomon M., Nozue K. et al. (1999) LOV (light, oxygen, or voltage) domains of the blue light photoreceptor phototropin (*nph1*): Binding sites for chromophore flavin mononucleotide // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* Vol. 96. P. 8779–8783.
- Cleaves H. J., Miller S. L. (2001) The nicotinamide biosynthesis pathway is a by-product of the RNA world // *J. Mol. Evol.* Vol. 52. P. 73–77.
- Connel G. J., Christian E. L. (1993) Utilization of cofactors metabolism in a new RNA world // *Orig. Life Evol. Biosph.* Vol. 23. P. 291–297.
- Crick F. T. (1968) The origin of genetic code // *J. Mol. Biol.* Vol. 38. P. 367–379.
- Davis M. D., Kaufman S. (1989) Evidence for the formation of the 4a-carbinolamine during the tyrosine-dependent oxidation of tetrahydrobiopterin by rat liver phenylalanine hydroxylase // *J. Biol. Chem.* Vol. 264. № 15. P. 8585–8596.
- De la Rosa M. A., Roncel M., Navarro J. A. (1989) Flavin-mediated photoregulation of nitrate reductase. A key point of control in inorganic nitrogen photosynthetic metabolism // *Bioelectrochem. Bioenerg.* Vol. 27. P. 355–364.
- Dittrich M., Freddolino P. L., Schulten K. (2005) When light falls in LOV: a quantum mechanical/molecular mechanical study of photoexcitation in Phot-LOV1 of *Chlamydomonas reinhardtii* // *J. Phys. Chem. B.* Vol. 109. P. 13006–13013.
- Driscoll S. L., Hawkins M., Balis F. M., Pfeleiderer W., Laws W. R. (1997) Fluorescence properties of a new guanosine analog incorporated into small oligonucleotides // *Biophys. J.* Vol. 73. P. 3277–3286.
- Echenmoser A. (1999) Chemical etiology of nucleic acids // *Science.* Vol. 284. P. 2118–2124.
- Fan P., Suri A. K., Fiala R. et al. (1996) Flavin recognition by an aptamer targeted toward FAD // *J. Mol. Biol.* Vol. 258. P. 480–500.
- Ferris J. F., Kuder J. E., Catalano A. W. (1969) Photochemical reactions and the chemical evolution of purines and nicotinamide derivatives // *Science.* Vol. 166. P. 765.
- Fox S. W., Dose K. (1972) *Molecular Evolution and the Origin of Life.* San Francisco: S. A. Freeman Co.
- Gaffron H. (1962) On dating stages in photochemical evolution // *Horizons in Biochemistry.* M. Kasha, B. Pullman (eds.). N. Y.: Academic Press. P. 59–89.
- Galland H., Senger H. (1988) The role of pterins in the photoreception and metabolism of plants // *Photochem. Photobiol.* Vol. 48. P. 811–820.
- Gomelsky M., Kuphai S. (2002) BLUFF: a novel FAD-binding domain involved in sensory transduction in microorganisms // *Trends Biochem. Sci.* Vol. 27. № 10. P. 497–500.
- Graham D. E., Xu H., White R. H. (2003) Identification of the 7,9-didemethyl-8-hydroxy-5-deazariboflavin synthase required for coenzyme F₄₂₀ biosynthesis // *Arch. Microbiol.* Vol. 180. № 6. P. 455–464.
- Govindjee (ed.) *Photosynthesis.* (1982) N. Y.: Academic Press. Vol. 1, 2.
- Gilbert W. (1986) The RNA World // *Nature.* Vol. 319. P. 618.
- Hawkins M. E. (2001) Fluorescent pteridine analogs – a window on DNA interaction // *Cell. Biochem. Biophys.* Vol. 34. P. 257–281.
- Hawkins M., Pfeleiderer W., Jungmann O., Balis F. M. (2001) Synthesis and fluorescence characterization of pteridine adenosine nucleoside analogs for DNA incorporation // *Analyt. Biochem.* Vol. 298. P. 231–240.
- Heelis P. F. (1982) The photophysical and photochemical properties of flavins (isoalloxazines) // *Chem. Soc. Rev.* Vol. 11. P. 15–39.
- Heinz B., Ried W. (1981) The formation of chromophores through amino acid thermolysis and their possible role as prebiotic photoreceptors // *BioSystems.* Vol. 14. P. 33–40.
- Heinz B., Ried W., Dose K. (1979) Thermische Erzeugung von Pteridinen und Flavinen aus Aminosäuregemischen // *Angew. Chem. B.* 91. S. 510–511.
- Hsu D. S., Zhao X., Kazantsev A. et al. (1996) Putative human blue light photoreceptors hCRY1 and hCRY2 are flavoproteins // *Biochemistry.* Vol. 35. P. 13871–13877.
- Huang F., Bugg C. W., Yarus M. (2000) RNA catalyzed CoA, NAD, and FAD synthesis from phosphopantetheine, NMN, and FMN // *Biochemistry.* Vol. 50. P. 15548–15555.
- Huang F. (2003) Efficient incorporation of CoA, NAD and FAD into RNA by *in vitro* transcription // *Nucl. Acid. Res.* Vol. 31. № 3. P. 8.
- Hubler C., Burgstaller P., Famulok M. (1997) *In vitro* selection, structural characteristics and photocleavage of an isoalloxazine bonding RNA aptamer // *Nucleosides & Nucleotides.* Vol. 16. P. 717–720.
- Iseki M., Matsunaga S., Murakami A. et al. (2002) A blue-light-activated adenylyl cyclase mediates photoavoidance of *Euglena gracilis* // *Nature.* Vol. 415. P. 1047–1051.
- Kolesnikov M. P. (1991) Proteinoid microspheres and the process of prebiological photophosphorylation // *Orig. Life Evol. Biosph.* Vol. 21. P. 31–37.
- Kolesnikov M. P., Telegina T. A., Lyudnikova T. A., Kritsky M. S. (2008) Abiogenic photophosphorylation of ADP to ATP sensitized by flavoproteinoid microspheres // *Orig. Life Evol. Biosph.* Vol. 38. P. 243–255.
- Krasnovskii A. A. (1959) Development of the mode of action of the photocatalytic system in organisms // *The Origin of Life on the Earth.* A. I. Oparin et al. (eds.). L.: Pergamon Press. P. 606–618.
- Krasnovsky A. A. (1981) Evolution of uphill electron transfer // *BioSystems.* Vol. 14. P. 81–87.
- Kritsky M. S., Kolesnikov M. P., Lyudnikova T. A. et al. (2001) The nucleotide- and nucleotide-like coenzymes in primitive metabolism, photobiology and evolution // *First Steps in the Origin of Life in the Universe.* J. Chela-Flores et al. (eds.). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. P. 239–242.
- Kritsky M. S., Lyudnikova T. A., Mironov E. A., Moskaleva I. V. (1997) The UV radiation-driven reduction of pterins in aqueous solution // *J. Photochem. Photobiol. B.: Biol.* Vol. 48. P. 43–48.
- Kritsky M. S., Lyudnikova T. A., Mironov E. A., Neverov K. V. (1988) The evolutionary roots of coenzyme photobiochem-

- istry // *Exobiology: Matter, Energy and Information in the Origin and Evolution of Life in the Universe*. J. Chela-Flores, F. Raulin (eds.). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. P. 187–190.
- Kritsky M. S., Telegina T. A. (2004) Role of nucleotide-like coenzymes in primitive evolution // *Origins: Genesis, Evolution and Diversity of Life*. J. Seckbach (ed.). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. P. 215–231.
- Kritsky M. S., Telegina T. A., Kolesnikov M. P. et al. (2006) Nucleotide like coenzymes in the formation of primitive metabolism systems // *Orig. Life Evol. Biosph.* Vol. 36. № 3. P. 237–238.
- Kritsky M. S., Telegina T. A., Lyudnikova T. A., Zemskova Yu. L. (2004) Coenzymes in evolution of the RNA world // *Life in the Universe*. J. Seckbach et al. (eds.). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. P. 115–118.
- Lauhon C. T., Szostak J. W. (1995) RNA aptamers that bind flavin and nicotinamide redox cofactors // *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 117. P. 1246–1257.
- Ledbetter J. W., Pfeleiderer W., Freisheim J. H. (1995) Photosensitized reduction of L-biopterin in the active complex of dihydrofolate reductase // *Photochem. Photobiol.* Vol. 27. P. 355–364.
- Lin C., Robertson D. E., Ahmad M. et al. (1995) Association of flavin adenine dinucleotide with the *Arabidopsis* blue light receptor CRY1 // *Science*. Vol. 269. P. 968–970.
- Linden H., Ballario P., Macino G. (1997) Blue light regulation in *Neurospora crassa* // *Fungal Genet. Biol.* Vol. 22. P. 141–150.
- Liu R., Orgel L. E. (2000) Enzymatic synthesis of polymers containing nicotinamide mononucleotide // *Nucl. Acid. Res.* Vol. 23. P. 3742–3749.
- Lohrmann R., Orgel L. E. (1976) Formation of P₁, P₂-dinucleoside 5'-pyrophosphates under potentially prebiological conditions // *J. Mol. Evol.* Vol. 11. P. 17–23.
- Losi A. (2004) The bacterial counterparts of plant photoreceptors // *Photochem. Photobiol. Sci.* Vol. 3. P. 566–574.
- Malygin A. G., Shemyakin M. F. (1979) Adenosine, NAD and FAD can initiate template dependent RNA synthesis catalyzed by *Escherichia coli* RNA polymerase // *FEBS Letts.* Vol. 102. P. 51–54.
- Nelson K. E., Levy M., Miller S. L. (2000) Peptide nucleic acids rather than RNA may have been the first genetic molecule // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. Vol. 97. P. 3868–3871.
- Nielsen P. E., Egholm M., Berg R. H., Buchardt O. (1991) Sequence-selective recognition of DNA by strand displacement with a thymine substituted polyamide // *Science*. Vol. 254. P. 1497–1500.
- Orgel L. T. (1968) Evolution of genetic apparatus // *J. Mol. Biol.* Vol. 38. P. 381–393.
- Oró J. (1994) Chemical synthesis of lipids and the origin of life // *J. Biol. Phys.* Vol. 20. P. 135–147.
- Oró J. (2001) Cometary molecules & life origins. // *First Steps in the Origin of Life in the Universe*. J. Chela-Flores et al. (eds.). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. P. 113–120.
- Otroshchenko V. A., Vasilieva N. V. (1977) Role of mineral surfaces in origin of life // *Origins of Life Evol. Biosph.* Vol. 8. № 1. P. 25–31.
- Rajagopalan K. V., Johnson J. I. (1992) The pterin molybdenum cofactor // *J. Biol. Chem.* Vol. 267. P. 10199–10202.
- Rossmann M. G., Moras D., Olsen K. W. (1974) Chemical and biological evolution of a nucleotide-binding protein // *Nature*. Vol. 250. P. 194–199.
- Roychowdhury-Saha M., Lato S. M., Shank E. D., Burke D. H. (2002) Flavin recognition by an aptamer targeted toward FAD // *Biochemistry*. Vol. 41. P. 2492–2499.
- Sancar A. (1994) Structure and function of DNA photolyase // *Biochemistry*. Vol. 33. № 1. P. 2–9.
- Schmidt W., Butler W. L. (1976) Flavin-mediated photoreactions in artificial systems: a possible model for the blue-light photoreceptor pigment in living systems // *Photochem. Photobiol.* Vol. 24. № 1. P. 71–75.
- Swartz T. E., Corchnoy S. B., Christie J. M. et al. (2001) The photocycle of flavin binding domain of the blue light photoreceptor phototropin // *J. Biol. Chem.* Vol. 276. P. 36493–36500.
- Schwerdtfeger C., Linden H. (2003) VIVID is a flavoprotein and serves as a fungal blue light photoreceptor for adaptation // *EMBO J.* Vol. 22. № 18. P. 486–4855.
- Strigunkova T. F., Lavrentiev G. A., Otroshchenko V. A. (1986) Abiogenic synthesis of oligonucleotides on kaolinite under the action of ultraviolet radiation // *J. Mol. Evol.* Vol. 23. № 4. P. 290–293.
- Sun M., Moore T. A., Song P. S. (1972) Molecular luminescence studies of flavins. I. The excited states of flavins // *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 94. P. 1730–1740.
- Taylor B. L., Zhulin I. B. (1999) PAS domains: Internal sensors of oxygen, redox potential and light // *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* Vol. 63. P. 479–506.
- Telegina T. A., Kolesnikov M. P., Kuznetsov A. A., Kritsky M. S. (2007) Abiotic synthesis of flavin adenine dinucleotide // *Int. Symp. «Origin and Evolution of Biosphere and Photonics of Nucleic Acids»*. Terskol, Kabardino-Balkaria, Northern Caucasus, Russia. Moscow. P. 56.
- Thomas A. H., Lorente C., Capparelli A. L. et al. (2003) Singlet oxygen (¹Δ_g) production by pterin derivatives in aqueous solutions // *Photochem. Photobiol. Sci.* Vol. 2. P. 245–250.
- Visser C. M. (1984) Evolution of biocatalysis. 2. Nicotinamide and/or flavin-containing RNA molecules as possible pre-genetic-code replicating oxido-reductases // *Orig. Life Evol. Biosph.* Vol. 14. P. 301–305.
- White H. B. (1976) III. Coenzymes as metabolic fossils // *J. Mol. Evol.* Vol. 7. P. 101–104.
- Woese C. R. (1967) *Genetic Code, the Molecular Basis for Genetic Expression*. N. Y.: Harper & Row.

КОМПЬЮТЕРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНЫХ МЕХАНИЗМОВ СИНТЕЗА АДЕНИНА

И. В. Михура^(*), В. А. Паюлин^(**), Н. В. Бовин^(*), А. А. Формановский^(*)

^(*) Институт биоорганической химии им. М. М. Шемякина
и Ю. А. Овчинникова РАН

^(**) Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
synorg@mx.ibch.ru

Подходы и программы компьютерного синтеза были использованы для теоретического исследования возможных механизмов синтеза аденина из циановодорода, продуктов его олигомеризации и взаимодействия с аммиаком. Ретросинтетический неэмпирический подход, позволяющий генерировать новые реакции, исходя из последовательного теоретико-графового анализа всех возможных рассечений целевой структуры и ее предшественников, был выбран для теоретического исследования возможных путей синтеза. Систематический перебор вариантов позволил выявить ряд вероятных механизмов синтеза аденина из циановодорода и аммиака, которые ранее в литературе не обсуждались. Весьма эффективным оказывается использование реакции Дильса–Альдера для синтеза гидрированных аналогов аденина. Тем не менее более вероятным развитием событий представляется изначальное формирование полной структуры аденина, а затем его взаимодействие с формальдегидом, приводящее в конечном счете к формированию углеводного остатка.

Целью нашей работы является поиск условий синтеза аденозина или его монофосфата, протекающего с заметным выходом, совместимых с условиями, которые существовали на Земле в предбиотический период (температура, давление, химический состав и т. п.).

В литературе рассматривается только один путь синтеза аденозина, который *a priori* кажется «естественным», а именно, из аденина и рибозы. Однако можно представить другие пути синтеза, например:

- 1) рибоза присоединяется на одной из промежуточных стадий синтеза аденина, после чего достраивается аденозин;
- 2) рибоза синтезируется на аденине как темплате;
- 3) аденин синтезируется на рибозе как темплате;
- 4) синтез обеих частей, основания и сахара, идет параллельно.

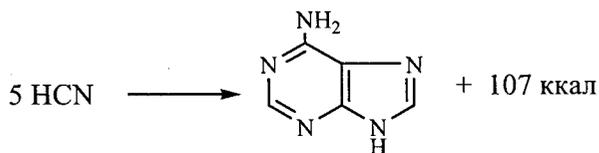
Какой-то из подобных путей может оказаться значительно более выгодным, чем «естественный», как в смысле термодинамики, так и соответствия исходных соединений пребиотическим условиям. Поэтому мы решили рассмотреть все возможные пути синтеза аденозина с помощью компьютерных методов. Были теоретически рассмотрены возможные

пути синтеза аденина из циановодорода, продуктов его олигомеризации и взаимодействия с аммиаком. Для этого были использованы подходы и программы компьютерного синтеза, разработанные на химическом факультете МГУ (Мельников и др., 2008). Ретросинтетические подходы подразделяются на два основных вида – эмпирические и неэмпирические. Первые основаны на компьютерном анализе больших баз данных химических реакций и могут предлагать пути синтеза лишь на основе уже известных реакций, вторые же позволяют генерировать новые реакции исходя из последовательного теоретико-графового анализа всех возможных рассечений целевой структуры (рассматриваемой как молекулярный граф) и ее предшественников до достижения необходимого уровня упрощения (соответствующего структурам исходных веществ для синтеза). В качестве основного метода для теоретического исследования возможных путей синтеза был выбран *неэмпирический* подход как обеспечивающий полный перебор всех возможных вариантов синтеза.

Систематический перебор возможных синтетических подходов позволил выявить ряд возможных механизмов синтеза аденина из циановодорода и аммиака, которые ранее в литературе не обсуждались. Следует подчеркнуть, что полный ретросинтетический анализ приводит к очень большому числу вариантов. Достаточно сказать, что лишь на первой ретросинтетической стадии для аденина рассматривается

11 вариантов рассеечения одной связи, 15 вариантов рассеечения двух связей через один атом, 12 вариантов рассеечения двух связей через 2 атома (учет отсечения аминогруппы дает дополнительно еще 3 варианта) и т. д. На следующих стадиях число вариантов также очень велико, что в целом при формальном рассмотрении приводит к тысячам возможных путей синтеза аденина. Однако, если провести отбор вариантов на первой стадии ретросинтеза, то общее число вариантов можно сократить. Отбор осуществлялся по нескольким критериям: с одной стороны, рассматривалась реальность механизмов, не обсуждавшихся ранее в литературе, с другой стороны, уделялось внимание промежуточным продуктам, которые могли бы связываться с рибозой до окончательного формирования скелета аденина.

Следует подчеркнуть, что олигомеризация циановодорода является термодинамически выгодным процессом, причем выигрыш энергии велик, если она приводит к образованию такого ароматического соединения, как аденин (по данным расчетов методом РМЗ суммарный выигрыш в энергии при образовании аденина из пяти молекул циановодорода должен составлять около 107 ккал на моль образовавшегося аденина):



Поэтому несмотря на возможность существования многочисленных и довольно сложных синтетических схем, приводящих к аденину, в конечном итоге

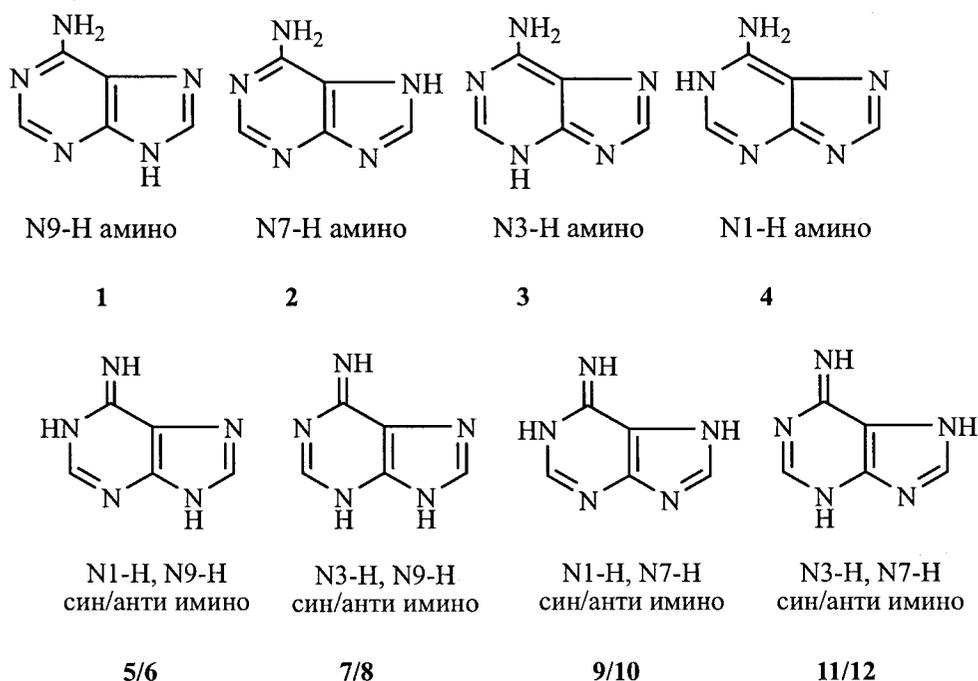
они должны быть энергетически выгодными (при том условии, что в ходе генерируемых реакций не образуются энергоемкие побочные продукты).

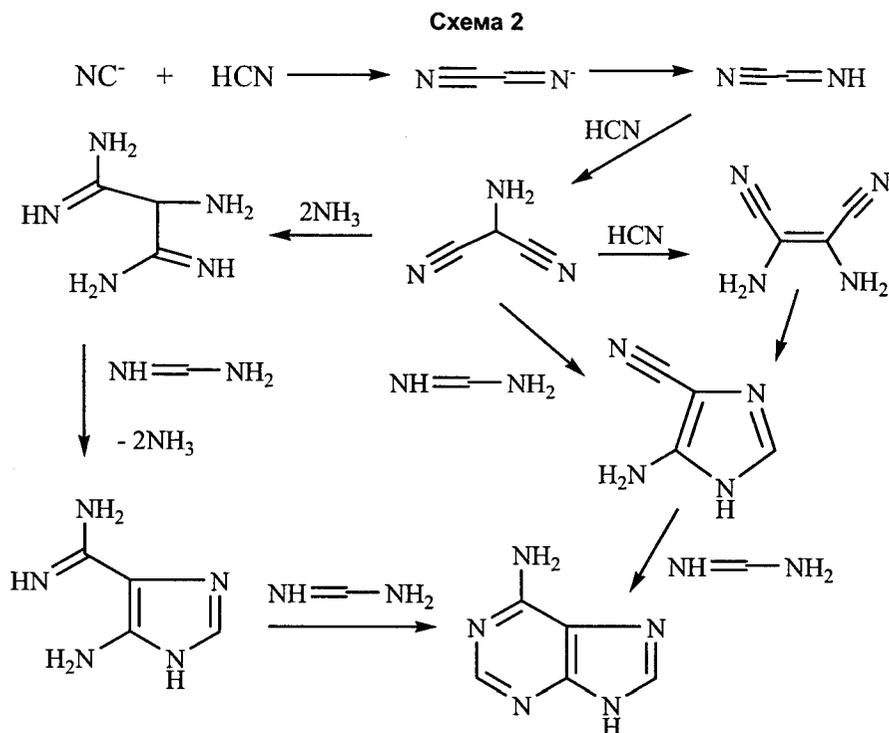
Однако прежде чем обсуждать ретросинтетические подходы, следует остановиться на возможных таутомерных формах аденина, поскольку в ходе синтеза может быть сформирована любая из них, а затем молекула аденина перейдет в наиболее энергетически выгодные таутомеры. Таких форм возможно 12 (схема 1).

Необходимо иметь в виду, что, согласно расчетным и экспериментальным данным (*Laxer et al.*, 2001), наиболее термодинамически стабильной является N9-Н амино-форма (1), чуть менее стабильна N7-Н амино-форма (2) (концентрация которой в равновесии составляет около 20 %) и еще менее стабильна (но в 2001 г. найдена экспериментально (*Laxer et al.*, 2001) с помощью ЯМР ^{15}N) N3-Н амино-форма (3). Остальные таутомерные формы энергетически значительно менее выгодны.

В литературе (*Levy et al.*, 1999; *Hill et al.*, 2002; *Saladino et al.*, 2001; и ссылки в этих работах) обсуждается ряд возможных механизмов синтеза аденина из циановодорода, которые суммарно представлены на схеме 2. В некоторых из них в качестве катализатора выступает аммиак. Приведенные механизмы представляются достаточно логичными, по литературным данным наличие ряда промежуточных продуктов было доказано экспериментально. Тем не менее, как будет показано ниже, возможные механизмы синтеза аденина из циановодорода далеко не исчерпываются приведенной схемой, особенно, если принять во внимание термодинамическую стабильность аденина.

Схема 1





Систематическое исследование ретросинтетических подходов к аденину позволило выявить ряд возможных путей синтеза, которые в литературе ранее не рассматривались и могут дополнить приведенную схему.

Укажем некоторые интересные возможные механизмы образования аденина. Как показывают расчеты, весьма эффективным оказывается использование реакции Дильса–Альдера для синтеза гидрированных аналогов аденина. На схеме 3 приведены некоторые примеры таких реакций.

Следует отметить, что все приведенные выше гидрированные аденины должны достаточно легко окисляться, давая аденин. Такого рода реакции окисления аминов известны и могут протекать, например, в присутствии кислорода воздуха или других достаточно слабых окислителей. В качестве слабого окислителя может выступать и HCN.

В связи с вышесказанным важно упомянуть интересный экспериментальный факт – при синтезе

аденина из смеси метана, аммиака и воды при бомбардировке ее электронами выход аденина уменьшался при увеличении концентрации водорода в исходной среде.

Значительный интерес может представлять путь синтеза, включающий на последних стадиях триаминопиримидин **21** (схема 4).

В последней реакции в качестве реагента может использоваться муравьиная кислота, формамид или формамидин (последний изображен над стрелкой) (Robins et al., 1953; Melguizo et al., 1992). Введение в реакцию сероуглерода приведет к образованию на последней стадии аденина, содержащего в качестве заместителя в положении 8 SH-группу (Uno et al., 1973). Представляется весьма интересным введение в эту реакцию формальдегида – при этом можно ожидать образования *N9*-замещенных аденинов, в том числе включающих в качестве заместителей углеводные остатки (образовавшиеся в результате олигомеризации формальдегида).

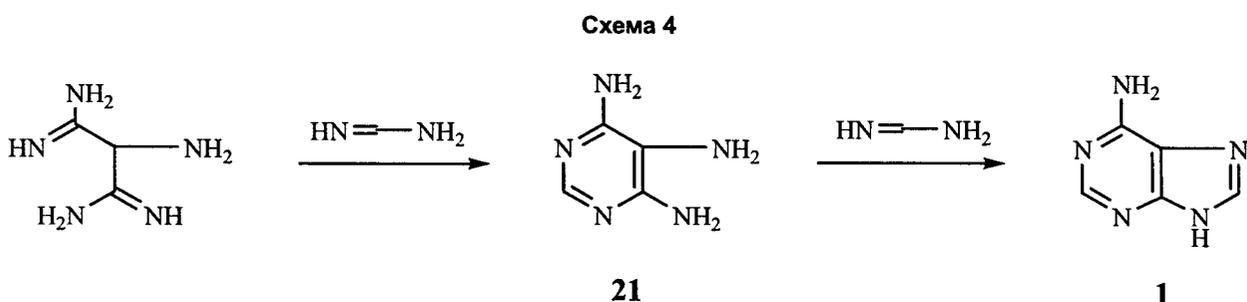
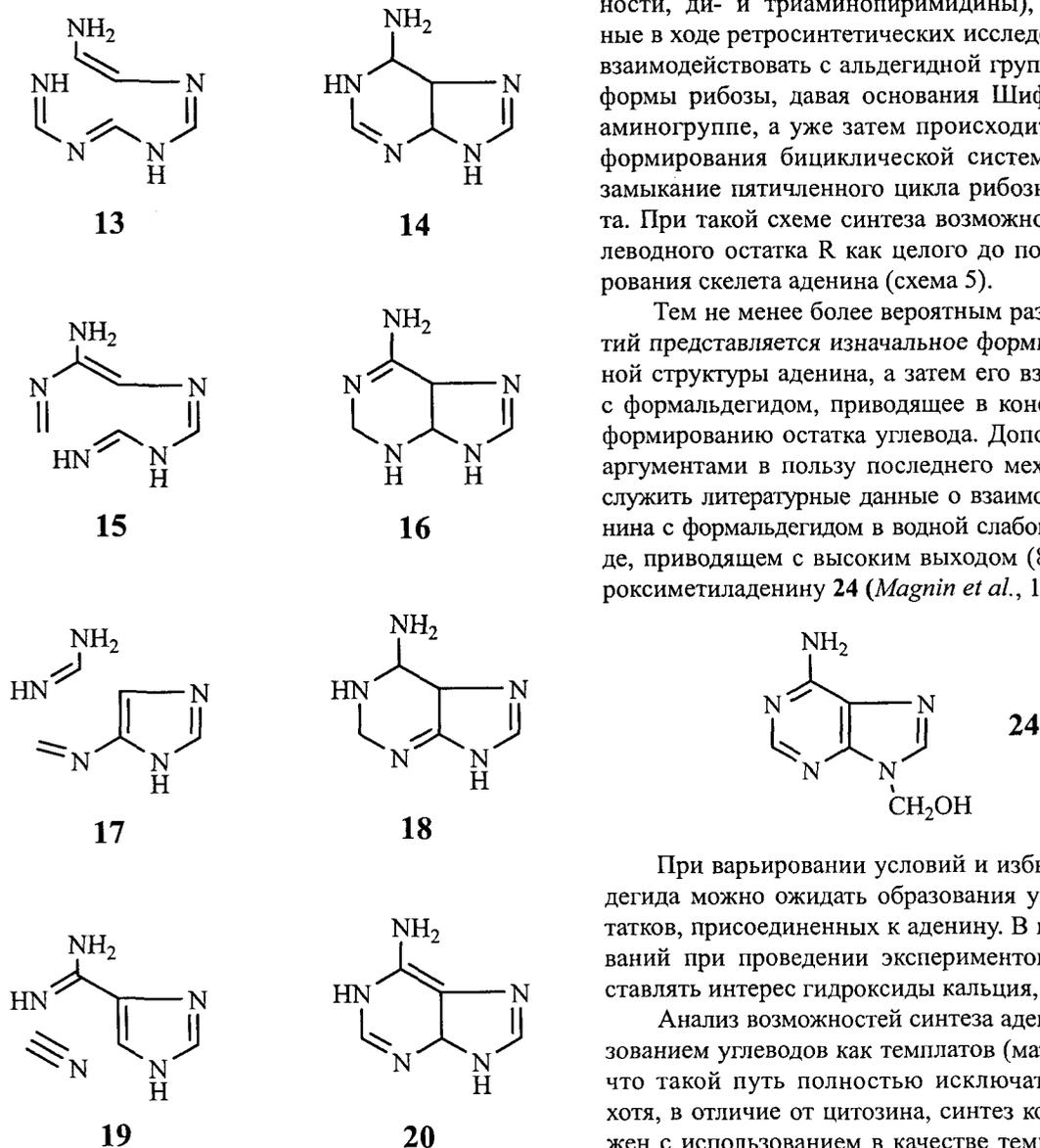


Схема 3



Рассмотрение обсуждавшихся в литературе полупродуктов синтеза аденина показало, что среди них отсутствуют структуры, с которыми могла бы связаться молекула рибозы до полного формирования скелета аденина. Но, как отмечалось выше, в литературе рассмотрены далеко не все возможные пути

синтеза аденина. Отдельные полупродукты (в частности, ди- и триаминопиримидины), генерированные в ходе ретросинтетических исследований, могут взаимодействовать с альдегидной группой открытой формы рибозы, давая основания Шиффа по одной аминогруппе, а уже затем происходит завершение формирования бициклической системы аденина и замыкание пятичленного цикла рибозного фрагмента. При такой схеме синтеза возможно введение углеводного остатка R как целого до полного формирования скелета аденина (схема 5).

Тем не менее более вероятным развитием событий представляется изначальное формирование полной структуры аденина, а затем его взаимодействие с формальдегидом, приводящее в конечном счете к формированию остатка углевода. Дополнительными аргументами в пользу последнего механизма могут служить литературные данные о взаимодействии аденина с формальдегидом в водной слабощелочной среде, приводящем с высоким выходом (86 %) к 9-гидроксиметиладенину **24** (Magnin *et al.*, 1996).

При варьировании условий и избытке формальдегида можно ожидать образования углеводных остатков, присоединенных к аденину. В качестве оснований при проведении экспериментов могут представлять интерес гидроксиды кальция, магния.

Анализ возможностей синтеза аденина с использованием углеводов как шаблонов (матриц) показал, что такой путь полностью исключать не следует, хотя, в отличие от цитозина, синтез которого возможен с использованием в качестве шаблона фосфата арабинозы (конденсация с цианамидом, а затем с цианацетиленом) (Ingar *et al.*, 2003) в данном случае синтетическая схема будет значительно сложнее и, по-видимому, скорее аденин может служить в качестве шаблона для синтеза углеводов, чем наоборот.

Компьютерный анализ дает большое число синтетических схем для сборки аденинового фрагмента

Схема 5

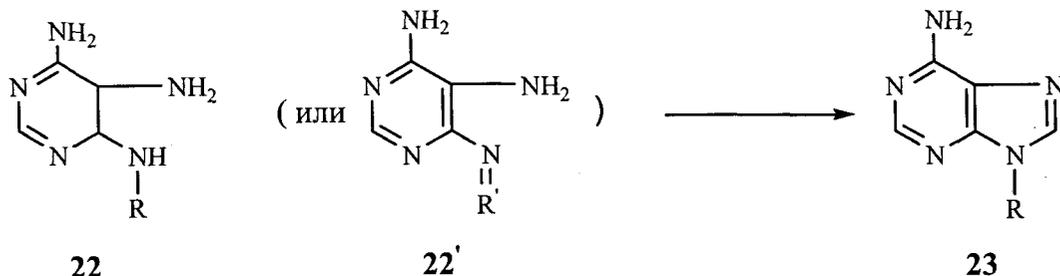


Схема 6

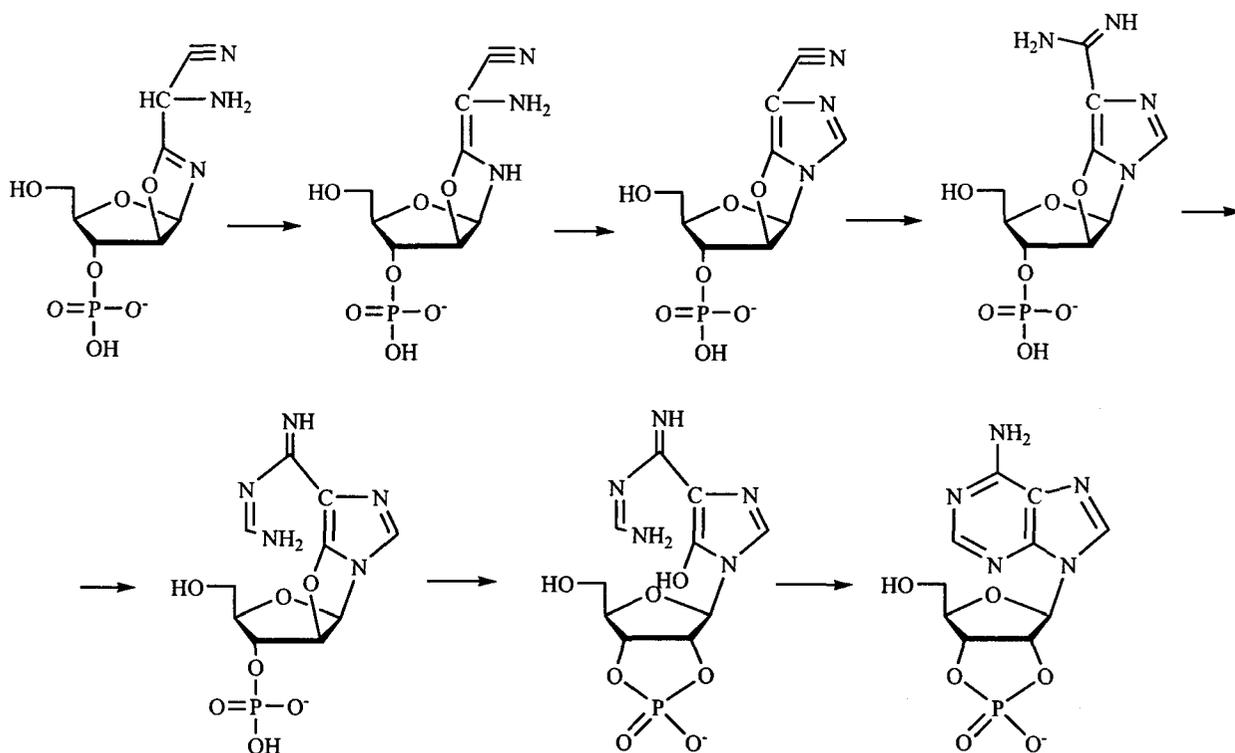
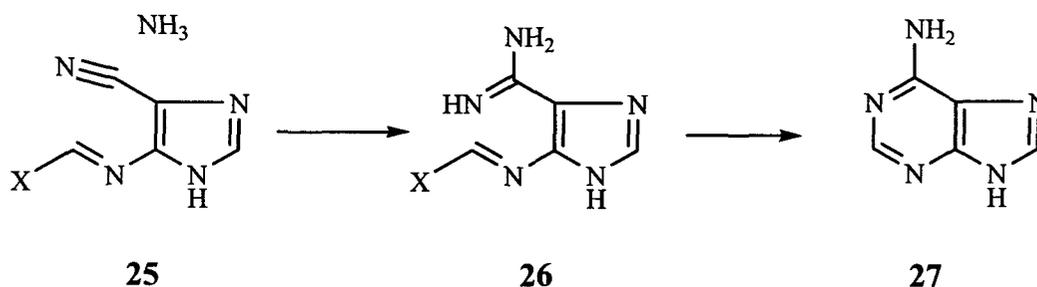


Схема 7



(здесь X – уходящая группа, OR или NH₂)

с использованием углеводных остатков в качестве темплата. Приведем в качестве примера одну из них, использующую в качестве темплата фосфат арабинозы (схема 6).

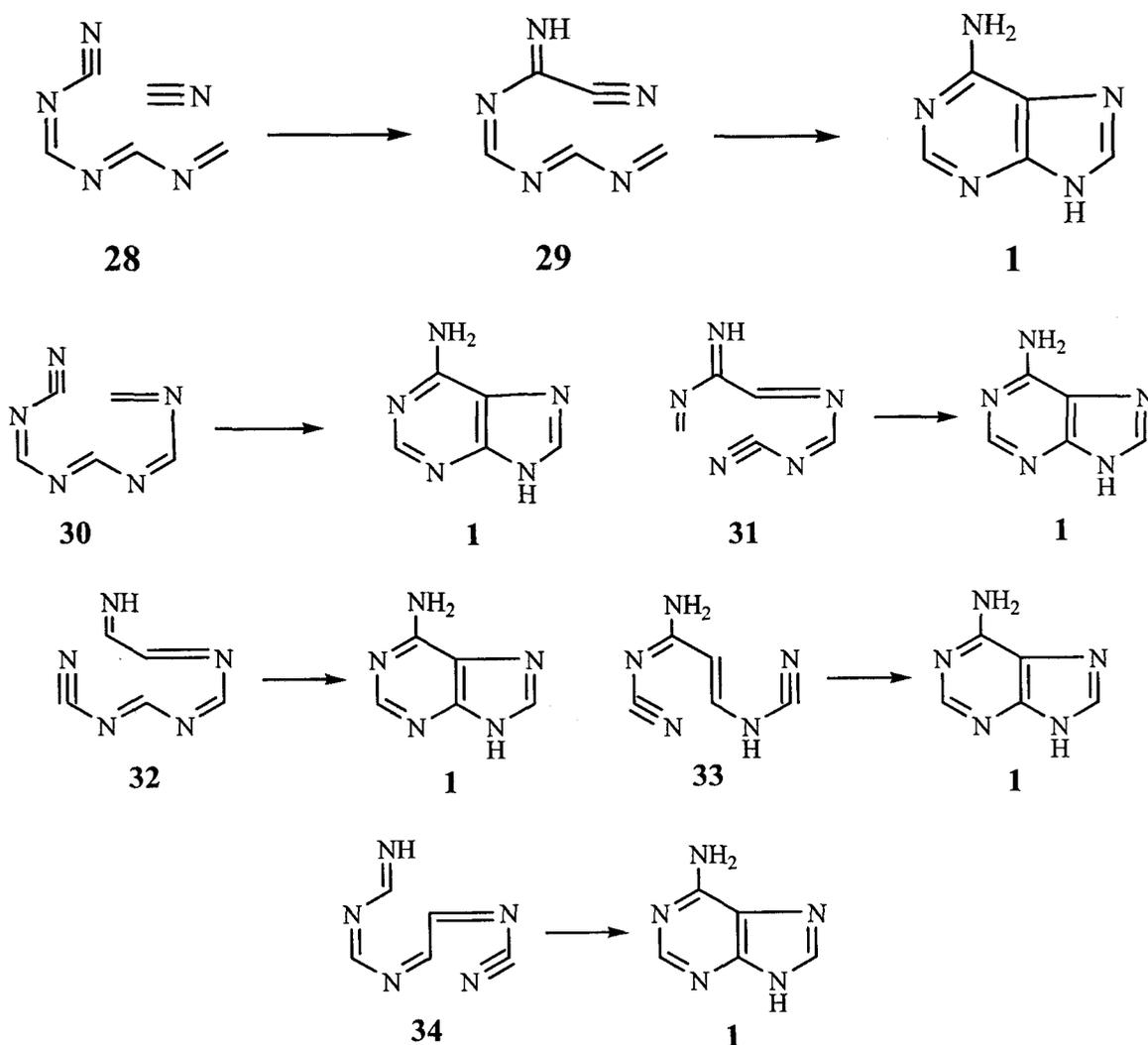
Другие схемы включают, например, конденсацию на первой стадии линейных олигомеров циановодорода.

Для аденина может быть построена весьма обширная схема превращений различных (и весьма многочисленных) продуктов взаимодействия циановодорода и аммиака, приводящих к его образованию.

Приведем ряд интересных примеров возможных путей синтеза аденина. В литературе отсутствуют данные о возможности следующего синтетического пути, хотя он должен быть легко осуществимым. В ретросинтетическом анализе этот путь соответствует рассечению двух связей через два атома (схема 7).

Представляет интерес исследование возможностей синтеза аденина исходя из олигомеров циановодорода. Проблема концентрирования исходных веществ для пребиотического синтеза до сих пор не решена. Тем не менее в работах, посвященных синтезу аденина из циановодорода и аммиака, постоянно сообщается об образовании значительных количеств черного аморфного полимера циановодорода (Borquez et al., 2005). Имеются сообщения об успешном выделении из такого полимера небольших количеств аденина. Однако было бы весьма привлекательным более эффективно использовать этот полимер в качестве источника полупродуктов для синтеза аденина. В таком случае отчасти была бы решена и проблема концентрирования. В связи с этим представляет интерес рассмотрение возможных путей синтеза аденина из линейных (или маловетвленных) олигомеров циановодорода.

Схема 8



В качестве вариантов такого синтеза можно рассмотреть следующие (приводятся упрощенные схемы превращений, отвечающие суммарному результату, действительный механизм может быть существенно более сложным и многостадийным) (схема 8).

Поскольку среди множества изомерных соединений аденин, по-видимому, является энергетически наиболее выгодным, и, как следует из ретросинтетического анализа, число возможных превращений и перегруппировок, приводящих к формированию его скелета, исключительно велико, необходимо создать условия, облегчающие такие взаимные превращения (например, с помощью кислот Льюиса или других катализаторов, выполняющих аналогичные функции). В этом случае следует ожидать существенного увеличения выхода аденина.

В качестве исходного вещества для синтеза аденина может служить не только циановодород, но и, например, формамид. Интересно отметить, что нагревание формамида с POCl_3 в запаянной ампуле при 120°C приводит к образованию аденина с весьма

высоким выходом 43% (Ochiai *et al.*, 1968). По-видимому, в данном случае кроме прочего обеспечивается возможность взаимных превращений различных образующихся продуктов, что и приводит к повышению выхода термодинамически выгодного продукта.

В рамках проекта дополнительно был выполнен анализ баз органических реакций и найдено 395 реакций, в которых в качестве целевого продукта фигурировали аденин или его производные. Подавляющее большинство найденных реакций включало либо модификацию заместителей, либо превращения, не представляющие интереса для проводимых нами исследований. Однако отдельные реакции несомненно могут быть интересны и пролить свет на возможные механизмы образования аденина. В частности, в базе данных имеется ряд реакций триаминопиримидинов, приводящих к образованию замещенных аденинов, в том числе при их взаимодействии с сероуглеродом или с гликолевой кислотой.

При планировании экспериментальных исследований следует также учитывать такой экспери-

ментальный факт: при повышении концентрации исходных реагентов выход аденина существенно повышается (в частности, это справедливо для водных растворов цианида аммония и HCN). Из этого следует, что если удастся создать их повышенную концентрацию, например, внутри везикул, можно будет достичь существенного повышения выхода. Кроме того, при определенном составе стенок везикул реакции могли бы протекать в условиях *межфазного катализа* и, возможно, удалось бы достичь существенного повышения их выхода и эффективности.

Таким образом, компьютерные исследования возможных механизмов синтеза аденина из циановодорода и аммиака показали, что возможно исключительно большое число путей его синтеза, включающих весьма разнообразные промежуточные продукты. Кроме того, как компьютерные исследования, так и анализ литературных данных приводят к выводу о том, что наиболее вероятный механизм образования аденозина на первом этапе должен включать формирование скелета аденина, а уже затем наращивание углеводных остатков, хотя альтернативные механизмы исключать также не следует.

Литература

- Мельников А. А., Палюлин В. А., Зефиоров Н. С. (2008) Неопубликованные результаты.
- Borquez E., Cleaves H. J., Lazcano A., Miller S. L. (2005) An investigation of prebiotic purine synthesis from the hydrolysis of HCN polymers // *Origins of Life and Evolution of the Biospheres*. V. 35. P. 79–90.
- Hill A., Orgel L. E. (2002) Synthesis of adenine from HCN tetramer and ammonium formate // *Origins of Life and Evolution of the Biospheres*. V. 32. P. 99–102.
- Ingar A.-A., Luke R. W. A., Hayter B. R., Sutherland J. D. (2003) Synthesis of cytidine ribonucleotides by stepwise assembly of the heterocycle on a sugar phosphate // *ChemBioChem*. V. 4. P. 504–507.
- Laxer A., Major D. T., Gottlieb H. E., Fischer B. (2001) (¹⁵N₅)-Labeled adenine derivatives: synthesis and studies of tautomerism by ¹⁵N NMR spectroscopy and theoretical calculations // *J. Org. Chem*. V. 66. P. 5463–5481.
- Levy M., Miller S. L., Oró J. (1999) Production of guanine from NH₄CN polymerizations // *J. Mol. Evol.* V. 49. P. 165–168.
- Magnin G. C., Dauvergne J., Burger A., Biellmann J.-F. (1996) t-Butyldimethylsilyloxymethyl group, a versatile protecting group of adenine // *Tetrahedron Letters*. V. 37. P. 7833–7836.
- Melguizo M., Nogueras M., Sanchez A. (1992) The use of formamidine acetate in the Traube synthesis of 9-glycosylpurines // *Synthesis*. P. 491–494.
- Ochiai M., Marumoto R., Kobayashi S., Shimazu H., Morita K. (1968) A facile one-step synthesis of adenine // *Tetrahedron*. V. 24. P. 5731–5737.
- Robins R. K., Dille K. J., Willits C. H., Christensen B. E. (1953) Purines. II. The synthesis of certain purines and the cyclization of several substituted 4,5-diaminopyrimidines // *J. Am. Chem. Soc.* V. 75. P. 263–266.
- Saladino R., Crestini C., Costanzo G., Negri R., Di Mauro E. (2001) A possible prebiotic synthesis of purine, adenine, cytosine, and 4(3H)-pyrimidinone from formamide: implications for the origin of life // *Bioorg. Med. Chem*. V. 9. P. 1249–1253.
- Uno H., Irie A., Hino K. (1973) Syntheses of thiazolo[3,2-c]purines // *Chem. Pharm. Bull.* V. 21. P. 34–39.

ОБОСОБЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АДЕНОЗИНТРИФОСФАТА В ПРЕБИОТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ: ГИПОТЕЗА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

А. А. Чинарев, С. В. Цыганкова, И. В. Кубракова, Н. В. Бовин

*Институт биоорганической химии РАН им. М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова
Институт геохимии и аналитической химии РАН им. В. И. Вернадского
bovin@carb.ibch.ru*

Хотя возможность синтеза аденозинтрифосфата (АТФ) в пребиотических условиях не вызывает сомнения, остается непонятным, каким образом это ключевое вещество концентрируется из разбавленного состояния до такого, когда его энергия может быть утилизирована. Мы выдвинули гипотезу, согласно которой обособление АТФ происходит в нановезикулах, формирующихся из очень простых, состоящих из олигоглицина молекул. Формирование везикул из глицина проходит в несколько стадий, часть из которых уже получила экспериментальное обоснование, а часть – пока еще нет. В данной работе описано образование линейных олигоглицинов из глицинамида в условиях, моделирующих температурно-циклические пребиотические. Показано, что синтез олигоглицинов имеет место, что температурно-циклический режим более эффективен, чем стационарный, что процесс катализируется слюдой и фосфатами, а также что распределение пептидов по размеру имеет четко выраженные максимумы в районе 6-, 10-, 21-, 34-, 43- и 54-меров. Последнее позволяет предположить упорядоченный механизм конденсации глицинамида, включающий элементы самоассоциации по типу полиглицин-I или полиглицин-II.

Введение: гипотеза

Одним из наиболее важных положений гипотезы самопроизвольного зарождения жизни на Земле является необходимость обособления от окружающей среды того пребиотического вещества, из которого формировалась примитивная клетка. Одной из составных частей этой общей проблемы является концентрирование и обособление аденозинтрифосфата (АТФ) – ключевой энергетической молекулы в процессе происхождения жизни (Галимов, 2001). Хорошо известно, что АТФ способен образовываться чисто химическим путем из простейших молекул пребиотической атмосферы и океана, но даже при широкомасштабном процессе и максимально благоприятных условиях синтеза АТФ его концентрация должна была оставаться бесконечно малой. Таким образом, должен существовать механизм концентрирования и «сбережения» АТФ от естественного процесса распада, иначе говоря, нужно искать неравновесный процесс, приводящий к обособлению АТФ от жестких окружающих условий. Если обособление АТФ и других важных для первичного синтеза молекул происходило параллельно, это должно было давать особо благоприятные возможности для усложнения первичной материи и последующего циклического воспроизведения этого процесса за счет энергии, накопленной в АТФ. Очевидно, что пер-

вичный вариант прототипа клеточной оболочки вообще не обязан быть похожим на фосфолипидную мембрану, достаточно вспомнить об оболочках простейших вирусов, которые построены исключительно из белка. Пример вирусов дает нам также и ключ к тому, как, скорее всего, формировалась первичная оболочка: нет сомнений, что это должен быть высококооперативный процесс самосборки из относительно простых молекул. Самой простой и в то же время наиболее распространенной аминокислотой пребиотической Земли был глицин (Галимов, 2001). Олигомеры глицина, образующиеся в результате термической конденсации глицина или, более эффективно, глицинамида в водных растворах (Yanagawa *et al.*, 1984, 1988; Yamanaka *et al.*, 1988; Rios *et al.*, 2002), далее способны собираться в везикулы микрометровых размеров, которые как раз и могли бы быть прототипом пребиотической клеточной оболочки. Полярность олигоглицинов в везикулах такова, что на внешней стороне расположены аминогруппы, а плотность их крайне высока, расстояние между ними составляет величину 0,5–0,6 нм. Благодаря плотному положительному заряду, поверхность везикул должна легко связывать трехзарядную молекулу АТФ и таким образом концентрировать АТФ из разбавленного раствора. Важно то, что олигоглициновые агрегаты обратимо диссоциируют при температуре 50–70° С (Tuzikov *et al.*, 2003). Это дает основание предположить, что в условиях циклического температурного

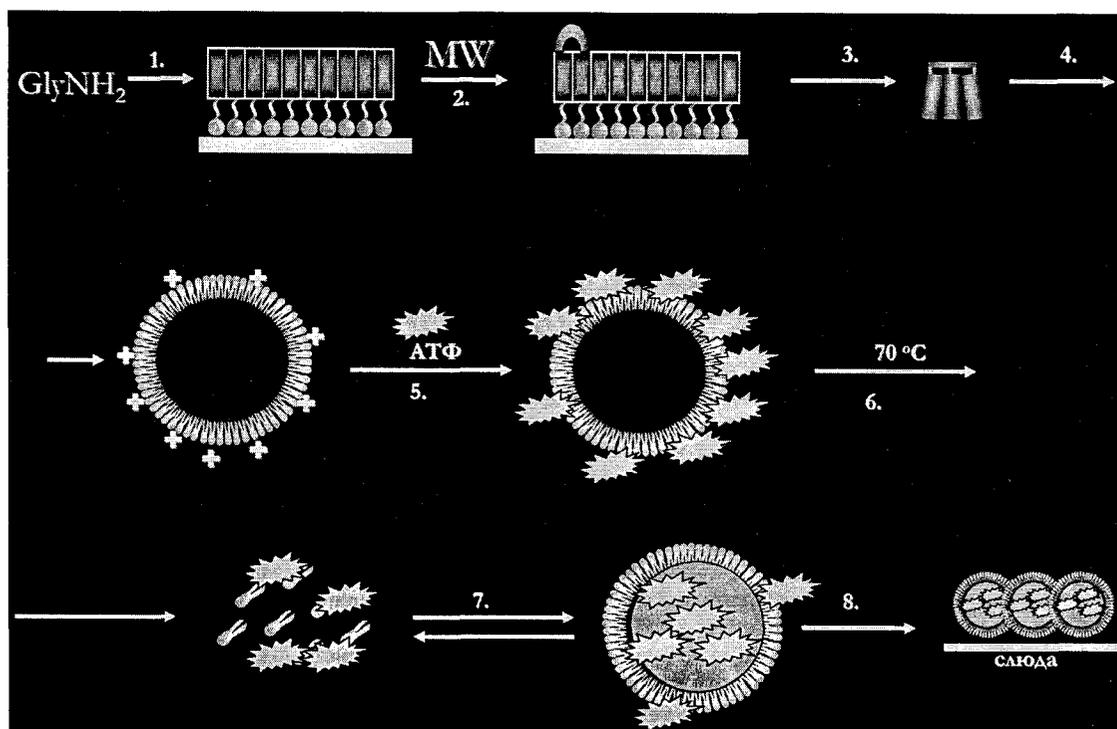


Рис. 1. Гипотеза концентрирования и обособления АТФ из окружающей среды. 1. Термический синтез олигоглицинов и промотируемая слюдой их сборка в монослой тектомера. 2. Сшивка соседних пептидных цепей в тектомере. 3. Выход образовавшихся трехантенных пептидов в раствор при повышении температуры. 4. Сборка сферической везикулы из трехантенного пептида. 5. Электростатическая посадка АТФ на положительно заряженную поверхность сферической везикулы. 6. Термический распад комплекса. 7. Ре-ассоциация комплекса, но уже с АТФ внутри везикулы. 8. Электростатическое концентрирование нагруженных АТФ везикул на поверхности слюды – образование «колоний» про-клеток

распада/сборки АТФ будет переходить внутрь везикулы и тем самым концентрироваться в замкнутом объеме (диаметр везикул составляет несколько сот нанометров). Кроме того, миграция АТФ-наполненных везикул в темные зоны приведет к их сохранению. Все эти последовательные процессы, приводящие в итоге к обособлению АТФ внутри везикул, изображены на рис. 1.

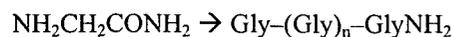
Целью данной работы было экспериментальное изучение первых стадий описанного выше гипотетического процесса. В частности, мы задались вопросом, каковы движущие силы и механизмы сборки везикул при термической конденсации глицина?

Ранее мы показали, что тетраантенные олигоглицины (схема 1) типа $[H-Gly_n-NHCH_2]_4C$, где значение n превышает 6, способны к самосборке в воде в супрамолекулярные полимеры (тектомеры) в виде плоских листов (Tuzikov *et al.*, 2003), где олигопептидная цепь находится в конформации полиглицин-II. Трехантенные олигоглицины, кроме того, в некоторых условиях формировали полые везикулы, в которых N-конец пептидов (аминогруппа) находится на периферии сферы. Далее было показано, что трех- и двухантенные олигоглицины также способны собираться в тектомеры, а отрицательно заряженная поверхность слюды заметно облегчает формирование тектомеров (Горохова и др., 2006, Tsygankova *et al.*,

2008). Поэтому было интересно проверить, будет ли слюда, т. е. широко распространенный минерал, способствовать не только сборке уже готовых олигоглицинов, но и катализировать их синтез из мономерного глицина, и если да, то будет ли наблюдаться избирательность синтеза олигоглицинов того или иного размера.

Результаты

Выбор условий для реакции конденсации



мотивировался следующим образом. Во-первых, конденсацию проводили в присутствии фосфата (в фосфатно-бикарбонатном буферном растворе), так как фосфат (точнее, образующийся из него ортотрифосфат, см. рис. 2) катализирует олигомеризацию глицина (Yamanaka *et al.*, 1988). Во-вторых, конденсации подвергался не сам глицин, а его амид, который, также как и Gly, присутствовал в больших количествах в пребиотических условиях, но олигомеризуется более эффективно (Yanagawa *et al.*, 1984), что можно объяснить отсутствием отрицательного заряда и механизмом реакции, изображенным на рис. 2. В-третьих, в одном из опытов нагрев проводился в темпера-

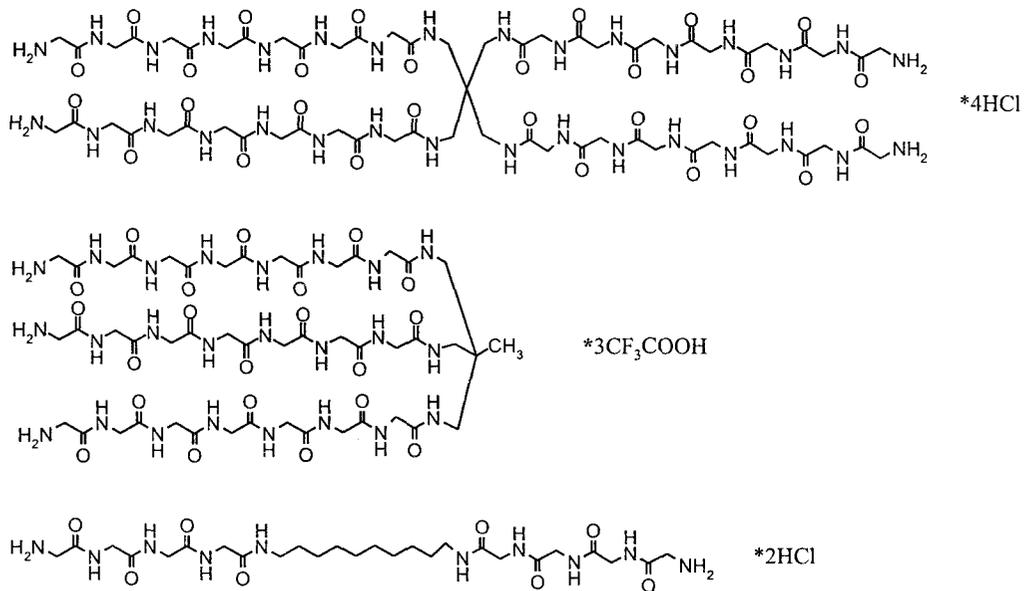


Схема 1. Структура двух-, трех- и четырехантенных олигоглицинов

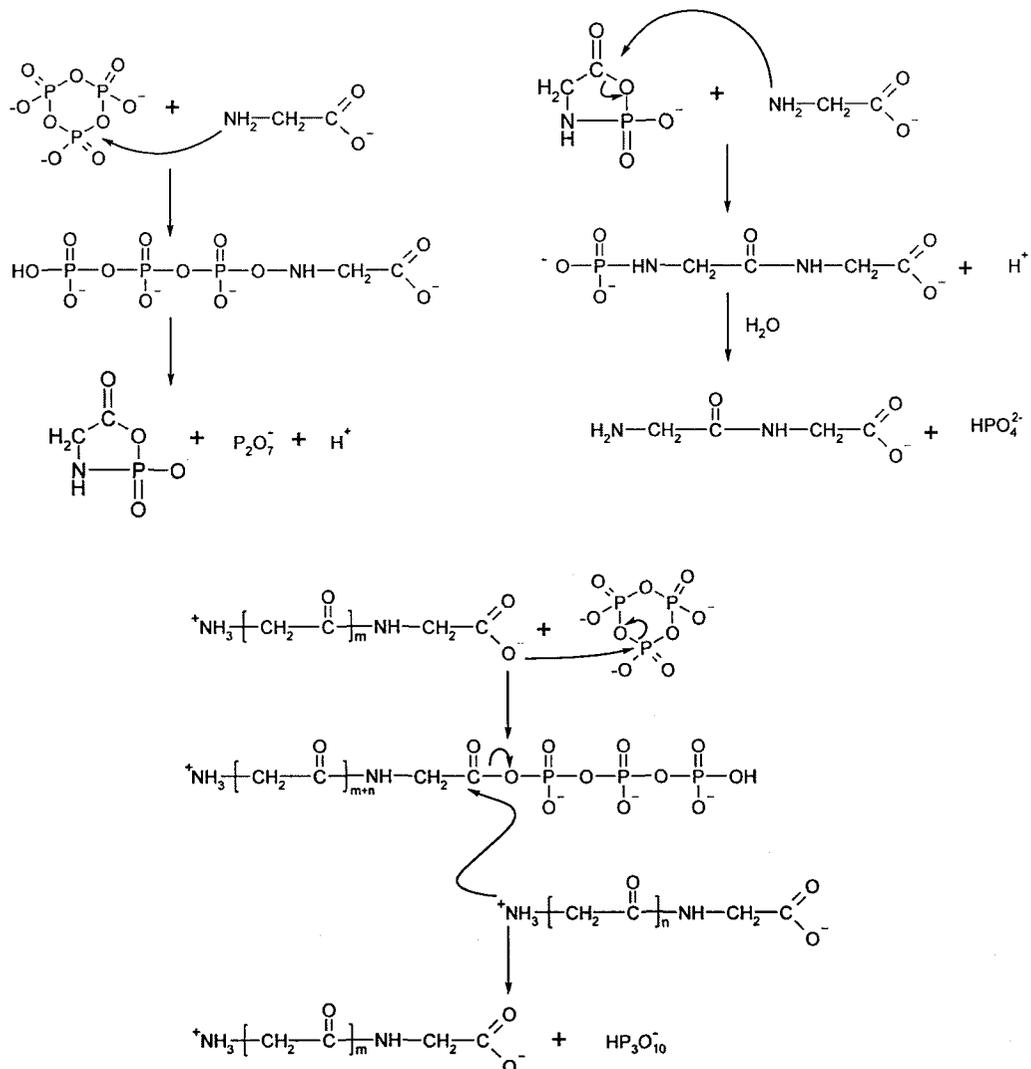


Рис 2. Предполагаемый механизм конденсации глицина в присутствии триметафосфатных интермедиатов

турно-циклическом режиме, т. е. раствор глицинамида медленно упаривался, после чего добавлялся свежий раствор глицинамида, и процесс повторялся многократно, тем самым имитировалась смена температуры и увлажненности пребиотических условий (Varfolomeev, 2007).

Сначала был проведен поиск оптимальных условий синтеза олигомеров глицина в обычных (без флуктуаций) условиях, варьировалась величина pH, концентрация глицинамида, температура и время реакции. Выход полимеров глицина (данные не показаны) варьировал от 0,06 до 0,56 %, максимальный выход наблюдался в буферных растворах, содержащих соли фосфорной кислоты при значениях pH 7–8, при температуре 70–80° С. Выход олигомеров возрастал при увеличении концентрации раствора глицинамида¹, достигал максимума при примерно 30-дневном времени конденсации и уменьшался при увеличении температуры выше 80° С. В тех случаях, когда вместо мономерного глицинамида брался три- и тетраглицинамид, увеличения выхода олигомерной фракции не наблюдалось (табл. 1). При микроволновом нагреве в использованных условиях протекает не конденсация, а разложение глицинамида. Достоверное, примерно двукратное, увеличение выхода было зафиксировано при добавлении в реакционную смесь слюды. Заметно эффективнее, чем в стационарных условиях, синтез олигоглицина протекает во флуктуационной системе, т. е. когда проводилось многократное повторение циклов гидратации/дегидратации.

Изучение состава высокомолекулярного продукта, выделяющегося в процессе конденсации в виде осадка, проводили с помощью масс-спектрометрии; типичное молекулярно-массовое распределение приведено на рис. 3. Максимумы распределения соответствуют олигопептидам с n , равным 10, 21, 34. В меньших количествах (содержание < 1 мольн. %) в составе осадка присутствуют и более высокомолекулярные олигомеры, максимум распределения приходится на пептиды со значением n , равным 43 и 54.

С помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) была исследована организация индивидуальных линейных олигоглицинамидов $\text{H-Gly}_n\text{-NH}_2$ ($n = 5\text{--}7$) на поверхности слюды. При нанесении на поверхность слюды водного раствора $\text{H-Gly}_6\text{-NH}_2$ образуются плоские агрегаты (тектомеры) высотой $\sim 20 \text{ \AA}$ (рис. 4), приблизительно соответствующей высоте монослоя (длина $\text{H-Gly}_6\text{-NH}_2$ в полностью вытянутой конформации составляет 21 \AA , в конформации полиглицин-II – 18 \AA). Пептидные цепи здесь ориентированы положительно заряженной аминогруппой по направлению к отрицательно заряженной поверхности слюды, а незаряженным амидным концом наружу (рис. 4 В). Пептиды $\text{H-Gly}_5\text{-NH}_2$ и $\text{H-Gly}_7\text{-NH}_2$ ведут себя аналогично; морфология монослоев, сформированных на слюде, аналогична тектомерам, образующимся из

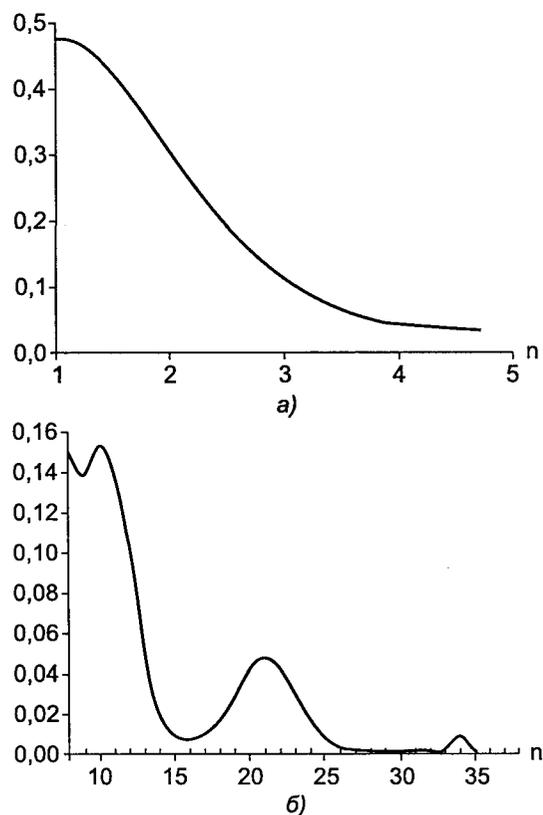


Рис. 3. Типичные кривые распределения по размерам $\text{H-Gly}_n\text{-NH}_2$, образующегося при конденсации глицинамида в температурно-циклическом режиме. А. Раствор. Б. Осадок

разветвленных олигоглицинов на поверхности слюды или самопроизвольно в растворе (Tuzikov et al., 2003; Tsygankova et al.). Без слюды (в толще раствора) образования тектомеров не происходит; скорость образования тектомеров из разветвленных олигоглицинов (которые способны агрегировать самопроизвольно) на слюде на 1–2 порядка выше, чем в растворе без содействия слюды.

Обсуждение результатов

Полимеризация глицинамида при 70–80° С и нейтральных значениях pH приводит к смеси, состоящей из всех возможных линейных олигомеров. Больше всего в этой смеси обнаруживается димера, от димера к пентамеру доля данного n -мера плавно падает. Гексамер является первым плохо растворимым членом ряда, и первым максимумом на кривой зависимости выход/степень полимеризации. Однако сама по себе плохая растворимость не является причиной увеличения выхода олигомеров: второй максимум наблюдается для 10-мера, следующие – для 21-, 34-, 43- и 54-меров.

Заметно эффективнее, чем в стационарных условиях, синтез олигоглицина протекает в температурно-циклической системе. По-видимому, благодаря концентрированию раствора как конденсация, так и обособление твердой фазы происходит быстрее.

¹ Все реагенты и растворители были от фирмы «Fluka» (Швейцария).

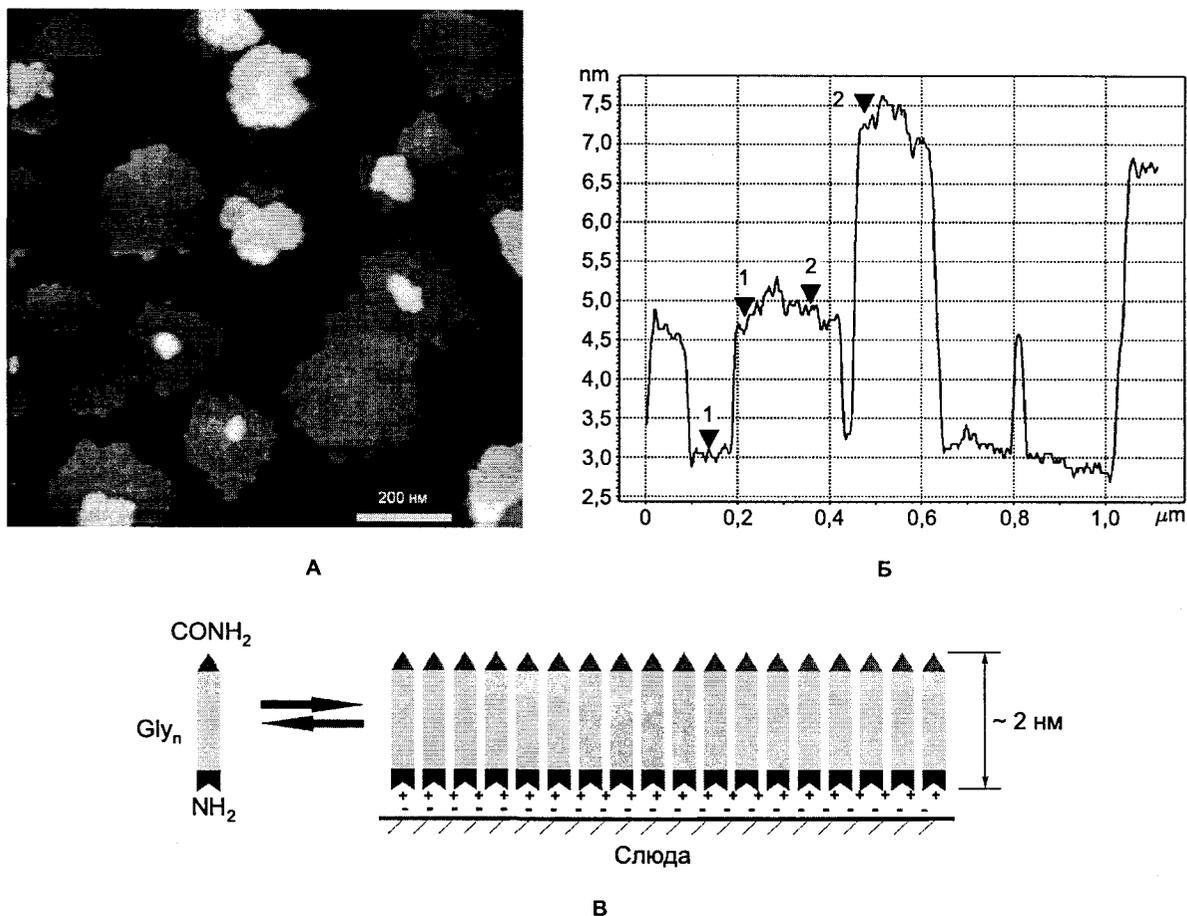


Рис. 4. АСМ-изображение агрегатов, образованных гексаглицинамидом при адсорбции на поверхность слюды из раствора концентрации 0,1 мг/мл (А); поперечное сечение агрегатов: расстояние 1–1 составляет 1,6 нм, расстояние 2–2 – 2 нм. Кажущаяся разница в высотах агрегатов обусловлена наличием на поверхности слюды неупорядоченного слоя адсорбированного мономерного пептида (который виден на изображении Б); предполагаемая организация олигоглицинового монослоя на поверхности слюды (В)

Еще более эффективно идет образование олигомеров в присутствии слюды. По-видимому, на отрицательно заряженной поверхности слюды происходит увеличение эффективной концентрации пептидов и глицинамида, что ускоряет реакцию.

Максимальный выход наблюдается для 21-, 34-, 43- и 54-меров, т. е. для олигопептидов степени полимеризации ~ 10, этот характер распределения регулярно воспроизводится. Наличие на кривой распределения регулярных максимумов указывает на то, что на каком-то этапе синтеза или в процессе разделения фаз происходит ассоциация. Можно предложить несколько механизмов, приводящих к наблюдаемой предпочтительности некоторых из пептидов.

1. Наблюдаемый максимум с шагом, соответствующим ~ 10 аминокислотным остаткам, можно объяснить блочным механизмом синтеза. А именно, пептид Gly₁₀ ассоциирует со второй такой же молекулой, в результате чего химическая конденсация предпочтительно идет между ними, а не случайными пептидами, и в результате образуется 20-, затем 30-пептид и так далее. Такой

механизм хорошо согласуется с фосфат-ионным катализом (рис. 1): если ассоциация двух олигомеров идет как «голова к хвосту», то активированная карбоксильная группа одного пептида оказывается тесно сближенной с аминогруппой второго олигомера. Если ассоциация идет по схеме «голова к голове» (что должно быть предпочтительно при ассоциации на слюде), то сближенными оказываются две амидные группы, которые могут с выделением аммиака дать димер типа $-\text{CH}_2\text{CO}-\text{NH}-\text{COCH}_2-$, т. е. также продукт блочного удлинения цепи. Такие соединения нельзя отличить от первых масс-спектрометрически, но они имеют по две аминогруппы и гидролизуются быстрее по приведенному фрагменту, чем по обычной амидной связи, что в дальнейшем можно проверить экспериментально.

2. Другое объяснение состоит в том, что соседние пептиды Gly₁₀ в твердой фазе образуют водородные связи, в результате чего формируется складчатая структура полиглицин-1 (т. е. β-складчатая вторичная структура), предпочтительно из

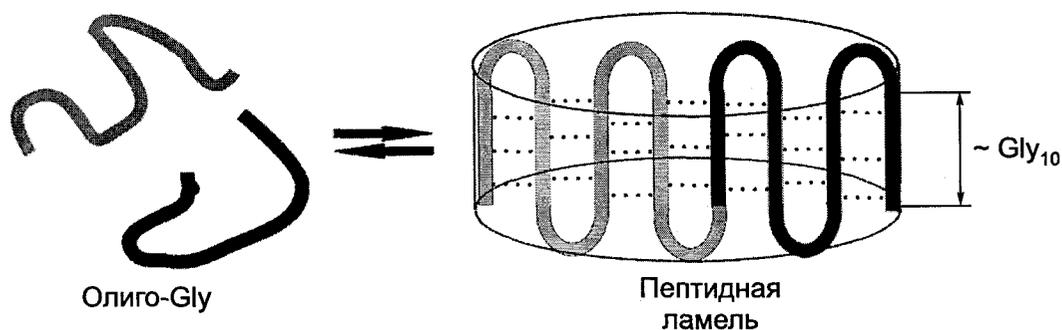
Рис. 5. Образование β -структур с шагом $\sim \text{Gly}_{10}$ полиглицином в твердой фазе

Таблица 1

Конденсация глицинамида и пептидов при нагревании их растворов

Концентрация исходного глицинамида или пептида	Среда	Условия	Выход* олиго-глицина, %
2 М GlyNH ₂	1 М KHCO ₃ /NaH ₂ PO ₄ , pH 7,2	30 дней, 100 °С	0,07
2 М GlyNH ₂	то же	30 дней, 70 °С	0,37
2 М GlyNH ₂	то же	14 дней, 70 °С, слюда	0,47
0,1 М Gly ₃ NH ₂ или Gly ₄ NH ₂	0,1 М KHCO ₃ /NaH ₂ PO ₄ , pH 7,2	30 дней, 70 °С	0,24
2 М GlyNH ₂	1 М KHCO ₃ /NaH ₂ PO ₄ , pH 7,2	20–40 мин, 70 °С, MW** (40 W)	0
0,1 М, GlyNH ₂	0,1 М KHCO ₃ /NaH ₂ PO ₄ , pH 7,2	30 дней, 70 °С	0,27
0,1 М GlyNH ₂	то же	17 циклов, 80 °С	0,56

* Выход определялся взвешиванием образующейся в процессе конденсации твердой фазы после фильтрования, промывки и высушивания.

** Микроволновой нагрев.

пептидов данной длины. В результате эти пептиды, а также более длинные пептиды с длиной, кратной 10, выводятся из реакции, поэтому не подвергаются гидролизу, и таким образом накапливаются.

3. Сначала быстро образуется высокомолекулярный полимер, существующий в твердой фазе в виде складчатой структуры (см. выше), отличие состоит в том, что в данном случае складка сформирована из непрерывной цепи (рис. 5). Полимер затем медленно гидролизует по периферии, в районе изгиба, где он доступен растворителю, в результате чего образуются пептиды, кратные 10 остаткам глицина, или близкого размера. Такой механизм представляется маловероятным, так как гидролиз обычной пептидной связи при нейтральных значениях pH практически не идет.

Заключение

Глицинамид при температуре 70–100 °С способен образовывать олигомеры, вплоть до 54-мера.

Реакция заметно лучше идет в температурно-циклическом режиме, а также ускоряется слюдой. Зависимость выхода Gly_n от величины n нелинейная, некоторые из олигомеров имеют явное, хорошо воспроизводимое предпочтение. Простые линейные олигомеры небольшого размера способны образовывать на слюде агрегаты в виде монослоев, плотно упакованных в структуру полиглицин-II, где существуют благоприятные геометрические условия для предполагаемой нами дальнейшей ковалентной сшивки, термической или микроволновой. Все вместе это свидетельствует о экспериментальной обоснованности первых процессов, описываемых изложенной здесь гипотезой (рис. 1) об обособлении АТФ в олиоглициновых самособирающихся везикулах. Таким образом, появляется стимул для экспериментального подтверждения следующих этапов, описываемых этой гипотезой, а именно сшивки линейных олигомеров в двух- и трехантенные структуры на темплайте (слюде или графите), самосборки антенных молекул в везикулы, а также обособления АТФ из разбавленного раствора этими везикулами.

Литература

- Галимов Э. М. (2001) Феномен жизни. Между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М.: URSS. 256 с.
- Горохова И. В., Чинарев А. А., Тузиков А. Б., Цыганкова С. В., Бовин Н. В. (2006) Спонтанная и промотированная ассоциация линейных олигоглицинов // Биоорг. хим. Т. 32. С. 467–476.
- Rios A., Richard J., Amyes T. (2002) Formation and stability of peptide enolates in aqueous solution // J. Am. Chem. Soc. Vol. 124. P. 8251–8259.
- Tsygankova S., Zaitsev I., Chinarev A., Tuzikov A., Severin N., Kalachev A., Rabe J., Bovin N. (2008) NanoLett., in press.
- Tuzikov A., Chinarev A., Gambaryan A. et al. (2003) Polyglycine II nanosheets: Supramolecular antivirals? // ChemBioChem. Vol. 4. P. 147–154.
- Varfolomeev S. D. (2007) Kinetic models of the prebiological evolution of macromolecules. Thermocycle as the motive force of the process // Mendeleev. Commun. Vol. 17. P. 7–10.
- Yamanaka J., Inomata K., Yamagata T. (1988) Condensation of Oligoglycines with trimeta- and tetrametaphosphate in aqueous solutions // Orig. Life. Vol. 8. P. 165–178.
- Yanagawa H., Nishizawa N., Kojima K. (1984) A possible prebiotic peptide formation from glycinamide and related compounds // Orig. Life. Vol. 14. P. 267–272.
- Yanagawa H., Ogawa Y., Kojima K., Masahiko I. (1988) Construction of protocellular structures under simulated primitive earth conditions // Orig. Life. Vol. 18. P. 179–207.

СИНТЕЗ АДЕНИНА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ РАЗРЯДЕ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

В. М. Лунатов, В. П. Стрижов, О. О. Найда

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского РАН
v_m_l@mail.ru

На созданной экспериментальной установке для газофазного синтеза при импульсном разряде тока проведены синтезы органических соединений. При использовании 2-компонентной газовой смеси метан-азот в анаэробных условиях из продуктов реакции методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием были идентифицированы аденин и его метилзамещенные без предварительного гидролиза продуктов реакции.

Рассматриваются возможные схемы синтеза аденина в газовой фазе без участия воды и кислородсодержащих соединений.

Аденозинтрифосфат является одним из важнейших участников химической эволюции, приведшего к возникновению жизни на Земле. Исключительная роль АТФ как фактора, определяющего направленность организации сложных, биологически важных молекул в процессе химической эволюции рассмотрена в работах Э. М. Галимова (Галимов, 2002, 2005).

Одним из составных элементов АТФ, как известно, является аденин. Несмотря на многолетнюю историю исследований процесса синтеза аденина в абиогенных условиях, работы в этом направлении сохраняют свою актуальность до настоящего времени, так как до сих пор ряд стадий в последовательности этапов превращения простейших молекул в сложную гетероциклическую структуру остается неясным.

Пионерские работы Дж. Оро и А. Кимбалл (Oro, Kimball, 1960–1962) продемонстрировали один из подходов в синтезе аденина через полимеризацию концентрированных растворов цианида аммония и, по существу, показали один из возможных путей абиогенного синтеза аденина из простейших молекул HCN и NH₃ на ранней стадии химической эволюции. Этот подход оказался столь продуктивным, что изучение состава полимеров и механизма образования из них аденина и других пуринов проводится и в настоящее время с использованием оригинальных методик и новейших методов исследования (Shapiro, 1995; Minard, 1998; Hill, Orgel, 2002; Borquez et al., 2005).

Другой путь абиогенного синтеза аденина, связан с газофазными реакциями, моделирующими ус-

ловия первичной атмосферы Земли при действии атмосферных электрических разрядов или космических лучей. В серии работ Поннамперума (Calvin, Ponnampertuma et al., 1963; Ponnampertuma, 1963) был осуществлен синтез аденина при действии высоковольтного разряда на газовую смесь метана, аммиака, воды и водорода. Из продуктов реакции, конденсирующихся в охлаждаемой ловушке, были выделены аденин и ряд других продуктов реакции. Дальнейшее развитие работ по синтезу аденина, при действии разрядов на газовые смеси различного состава, показали возможность и такого пути абиогенного синтеза аденина на раннем этапе химической эволюции. Вариации условий синтеза в работах разных авторов связаны с различными представлениями о составе первичной атмосферы Земли. Результаты основных работ и их обсуждение представлены в ряде обзоров (Симионеску, Денеш, 1986; Ponnampertuma, 1971; Shapiro, 1995; Zubau, Mui, 2001).

Следует отметить, что и в случае жидкофазного синтеза из цианида аммония, и при газофазном синтезе конечным продуктом реакций является полимерный материал, из которого, только после длительного кислотного гидролиза в 6 М HCl при температуре около 100 °С, удается выделить и идентифицировать аденин, другие пурины и пиримидины. При этом операция гидролиза используется во всех методиках выделения аденина. Возникает естественный вопрос – является ли гидролиз лишь способом выделения из полимера уже образовавшегося аденина или аденин образуется в результате глубокого гидролиза полимера и, по существу, является необходимой стадией в синтезе аденина. В работах (Oro et al., 1961) рассматриваются возможные пути превращения HCN в аденин через промежуточные стадии последовательного образования димера, тримера и тетрамера HCN,

Работа выполнена в рамках программы № 18 Президиума РАН. Авторы выражают признательность руководителю программы академику Э. М. Галимову за постоянное внимание и помощь в работе.

который в конечном счете превращается в 4-аминоимидазол-5-карбонитрил. Следующий этап синтеза, на котором к пятичленному кольцу имидазола необходимо добавить еще шестичленный гетероцикл для образования пуриновой структуры, предполагает, по мнению авторов, действие формиата аммония, который может образоваться только в результате гидролиза из цианида аммония, переходящего сначала в формамид и только потом в формиат аммония. Таким образом, стадия гидролиза является необходимой стадией синтеза аденина. В схеме синтеза аденина, рассматриваемой М. Кальвиным (*Кальвин, 1971*), стадия гидролиза предполагается на этапе взаимодействия аминоканимидазола с водой с образованием 4-амино-имидазол-5-карбоксиамина, а следующий стадией его взаимодействие уже с формамидом. И в этом случае предполагается реакция гидролиза при синтезе аденина. Однако автор подчеркивает, что схема последней стадии синтеза аденина лишь предполагается, но не доказана. Таким образом, в обеих схемах механизма постулируется участие воды в синтезе аденина.

Поэтому представляет интерес исследование вопроса образования аденина в условиях газового разряда без участия воды, в анаэробной среде и попытка его идентификации непосредственно из продуктов реакции, исключив стадию гидролиза при выделении.

Экспериментальная часть

Установка для проведения газозафазного синтеза в условиях импульсного электрического разряда представлена на рис. 1

Реактор (1) объемом 2,2 л выполнен в виде цилиндра высотой 500 мм и диаметром 80 мм из молибденового стекла. Electroды (2) из молибденовых и вольфрамовых стержней диаметром 3 мм разной длины, впаянные в шлифы, позволяют изменять перед опытом величину разрядного промежутка. Циркуляционный насос (3) поршневого типа, изготовленный в виде цилиндра из стекла со встроенными

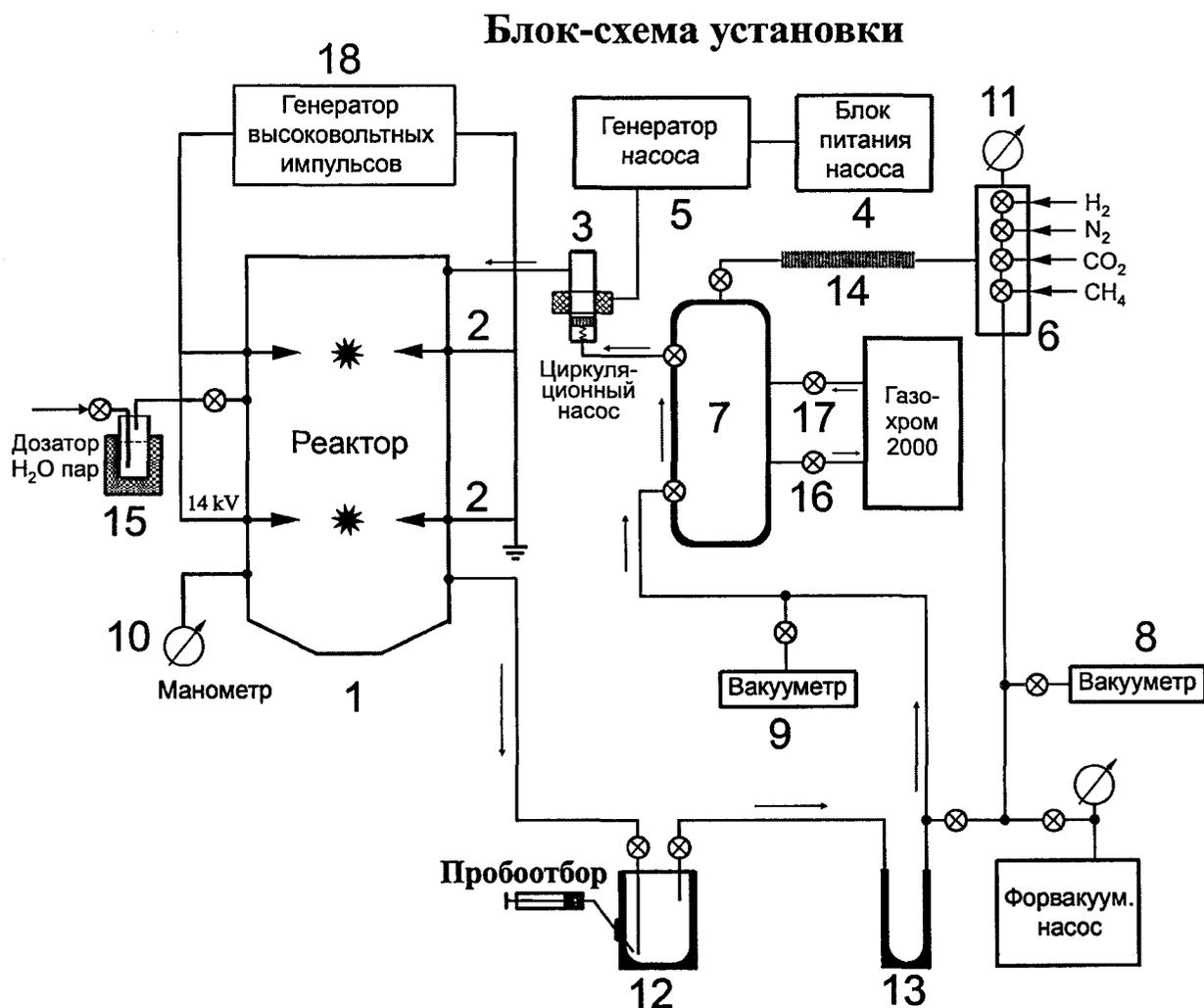


Рис. 1. Блок-схема установки

стеклянными клапанами, обеспечивает циркуляцию газовой смеси в системе.

Электромагнитная катушка, охватывающая цилиндр насоса, при подаче на нее импульсов тока от блока питания (4), обеспечивает движение поршня.

Частота и амплитуда движения поршня задаются специальным генератором (5), управляющим блоком питания насоса. Через блок дозирующих вентилей (6) в реактор, через систему напуска (7), подаются различные газы из соответствующих баллонов. Во всех опытах использовались газы высокой чистоты: азот – 99,999 %, метан – 99,99 %. Давление в реакторе и в газовых линиях при вакуумной откачке всей системы контролируется измерителями низкого давления (8, 9), а заполнение реактора газами контролируется манометрами (10, 11). Охлаждаемая ловушка (12) установлена на выходе реактора для сбора продуктов реакции. Следующая ловушка (13) используется для предварительной очистки реактора от адсорбированных на стенках газов перед началом опытов. Фильтры (14) установлены для дополнительной очистки вводимых газов от паров воды и кислорода, доводя их остаточную концентрацию до 50 ppb. Для проведения опытов с использованием паров воды, в системе предусмотрен генератор паров воды (15). Давления паров воды задается температурой термостата. Переключающие вентили (16, 17) позволяют переключить поток циркулирующего газа на петлю дозатора газового хроматографа для контроля состава газовой смеси в процессе эксперимента.

Регулируемый высоковольтный блок питания (18) обеспечивает разряд напряжением 11–14 кВ с накопительной емкости 2,2 нФ, через управляемый мощный тиратрон, на обмотку коаксиального трансформатора, с вторичной обмотки которого импульс подается на электроды реактора. Частота следования импульсов задается специальным генератором (18) и может меняться от 0,5 Гц до 100 Гц. Длительность импульса составляет 60–80 нс.

Методика эксперимента

Перед началом экспериментов установка откачивается до остаточного давления 3×10^{-3} мбар с прогревом ловушек. Затем система заполняется азотом до давления 500 мбар и включается разряд на 15–20 мин с частотой следования импульсов 10 Гц. При этом газ прокачивается через реактор и обе ловушки, но во второй ловушке, при температуре жидкого азота, вымораживаются продукты десорбции со стенок реактора, после чего включается откачка и при размораживании очищается вторая ловушка. После этого реактор последовательно заполняется метаном и затем азотом до давления 250 или 500 мбар в разных опытах. Соотношение метан–азот варьировалось в разных опытах от 10 : 90 % до 70 : 30 %. Далее включается циркуляционный насос и импульс-

ный разряд с частотой 10 Гц. При этом приемная ловушка охлаждается до температуры -75°C смесью твердой уголекислоты с этанолом, которая поддерживается в течение всего опыта. После окончания опыта разряд выключается, но система прокачки продолжает работать для сбора в ловушку оставшегося в реакторе материала еще в течение 10–15 мин. После окончания прокачки, ловушка быстро (в пределах 2–3 мин) нагревается до температуры 0°C и через специально предусмотренный в ловушке уплотняющийся капиллярный выход микрошприцем отбирается газообразная, жидкая или вязкообразная проба. Взятая проба быстро (в пределах 15–20 с) вводится в хроматографическую колонку хромато-масс-спектрометра «Polaris-Q» (Finigan USA). Принятые меры позволяют сохранять анаэробные условия отбора пробы, в значительной степени исключить возможность попадания воздуха в ловушку, снизить возможность изменения состава продуктов при их анализе за счет процессов полимеризации и конденсации. Как показал опыт, при размораживании ловушки до комнатной температуры видимые изменения продуктов реакции наступают уже через 4–5 мин (начинается потемнение содержимого ловушки и повышение его вязкости). Однако, если легколетучие продукты синтеза быстро отгонялись из ловушки, практически не наблюдалось видимых изменений остающихся продуктов. Более того, при снижении содержания метана в газовой смеси до 10 % продукты реакции менее склонны к полимеризации и, как следствие, к изменению состава и увеличению вязкости.

Для разделения продуктов реакции использовались два типа капиллярных колонок длиной 30 и 60 м, диаметром 0,25 мм с нанесенной неподвижной силиконовой фазой (Колонка 30 м-Restec corp, фаза: RTX-5MS; колонка 60 м-Thermo TR-WaxMS).

В качестве газа носителя в хроматографе использовался гелий высокой чистоты (99,999 %). Скорость потока составляла 1,5 мл/мин. Скорость нагрева колонок в разных опытах составляла от $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ до $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ до конечной температуры 200–280 $^\circ\text{C}$. Общее время развертки хроматограмм варьировалось от 24 до 60 мин с выдержкой при конечной температуре в интервале 4–30 мин. Для идентификации индивидуальных соединений по масс-спектрам использовалась база данных «NIST». Было идентифицировано более 100 органических соединений образующихся в условиях газового разряда, в том числе аденин и ряд его производных.

На рис. 2 представлена первая часть типичной хроматограммы содержащая более 100 пиков продуктов синтеза в газовой фазе, при соотношении $\text{N}_2 : \text{CH}_4 = 90 : 10$ % об. Время экспозиции составляло 2,5 ч при частоте следования импульсов 10 Гц. Ниже представлена значительно увеличенная вторая часть этой же хроматограммы, на которой представлены пики аденина (29,41 мин) и 6-амино-3-метилпурин (19,17 мин).

Обсуждение результатов

Идентификация труднолетучих соединений, таких как аденин, без перевода их в более летучие их производные представляет известные трудности. Для доказательства возможности идентификации аденина и его производных с помощью газожидкостной

хроматографии необходимо оценить давления пара этих соединений в области рабочих температур хроматографической колонки и показать возможность их регистрации с помощью масс-спектрометра.

На основании термодинамических методов, по заданной структуре соединения, были рассчитаны давления паров аденина и его производных. Так, для

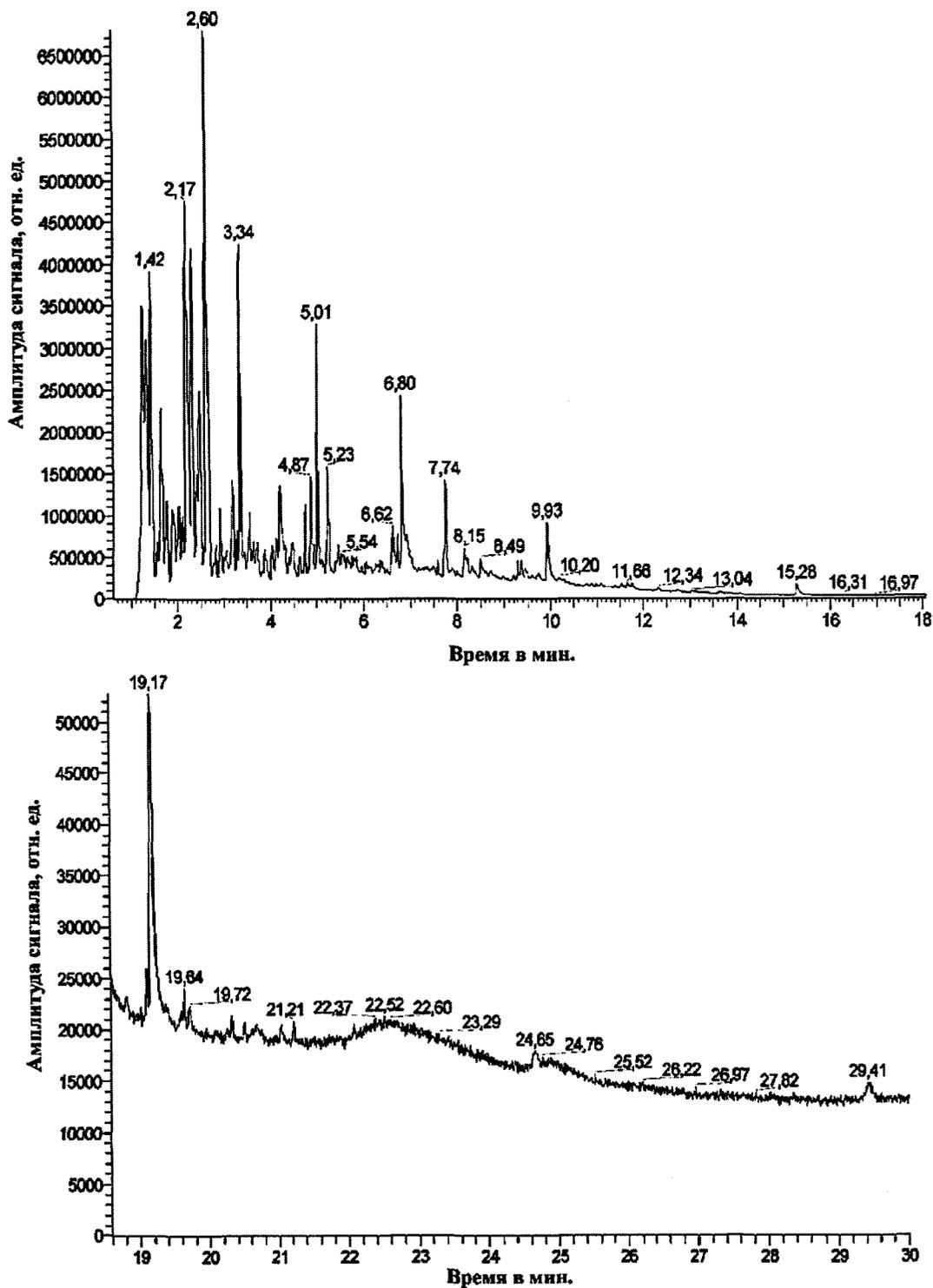


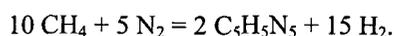
Рис. 2. Хроматограммы продуктов газожидкостного синтеза

аденина давление пара составляет 0,007–0,2 мм рт. ст. в интервале температур 200–260° С. Для изомеров и производных аденина давление пара при указанной температуре и формальные температуры кипения (указаны в скобках) представлены в табл. 1. Однако оценка равновесного давления пара не отражает условий массопереноса паров в потоке газа-носителя в хроматографической колонке. Поэтому для более реальной оценки количества аденина в газовой фазе, которое может быть перенесено в потоке газа-носителя при хроматографическом разделении, были поставлены опыты по прямой возгонке аденина при температуре 230° С в потоке гелия при объемной скорости 1,5 мл/мин. Полученная скорость переноса в холодную зону составило 2,4 мг/ч.

Для оценки возможности идентификации веществ, при предельно низких давлениях паров, было подобрано модельное вещество – пентадекан ($C_{15}H_{32}$), давление пара которого при температуре 20° С составляет 0,007 мм рт. ст. и равно давлению пара аденина при 200° С. Объем паровой фазы пентадекана 0,4 мкл при 20° С вводился в колонку хроматографа и масс-спектрометром регистрировался пик пентадекана, по которому рассчитывалось предельное регистрируемое значение давления пара, при отношении сигнал–шум, равном трем. Полученная оценка предельно регистрируемого данным масс-спектрометром давления пара составила около 10^{-4} мм рт. ст. Таким образом, были получены объективные данные, показывающие реальную возможность выделения аденина методом газожидкостной хроматографии и регистрации его с помощью масс-спектрометра. На основании полученных данных был выбран предельный температурный режим хроматографической колонки с учетом температуры разложения нанесенной фазы и устойчивости аденина (температура разложения более 280 °С).

Параметры и режим работы хроматографической колонки подбирались таким образом, чтобы, с одной стороны, максимально повысить давление паров аденина, а с другой стороны, снизить возможность разложения неподвижной фазы. Мономерные компоненты, входящие как примеси в состав неподвижной фазы, существенно мешают идентификации аденина, так как присутствуют и в спектре фона, и в виде отдельных пиков кремне содержащие ионы с массой 135, характерной для аденина.

Оптимизация соотношения азот–метан для синтеза аденина определялась опытным путем. Как следует из стехиометрии формальной реакции, количество аденина должно увеличиваться при повышении концентрации метана до 66 % в газовой смеси.



Однако, как было установлено, повышение концентрации уже до 50 % приводит к значительному увеличению выхода тяжелых и ненасыщенных угле-

водородов, которые в ловушке даже при низкой температуре превращаются в темную и вязкую массу, плохо растворимую в доступных растворителях, которая с трудом отбирается для анализа. Поэтому основные эксперименты проводились с азот-метановыми смесями, содержащими 10, 20 и 30 % метана. При этом повышалась устойчивость продуктов реакции к полимеризации.

В работе не использовался газообразный водород, который традиционно вводится при газофазном синтезе. Как было установлено, при взаимодействии азота с метаном в разряде водорода не только достаточно для синтеза сложных органических соединений, но он еще и появляется в свободном виде.

На рис. 3 представлены примеры дифференциальных масс-спектрограмм аденина и метилзамещенного аденина идентифицированных в качестве продуктов газофазного синтеза. Верхние спектры относятся к экспериментально регистрируемым масс-спектрам, а нижние – масс-спектрограммы этих же соединений, приведенных в базе данных NIST. Ниже спектрограмм приведены протоколы со значениями вероятности совпадения идентифицируемого соединения и спектра базы данных. Как видно из протоколов, кроме аденина идентифицируется ряд изомеров аденина с меньшими значениями вероятностей, что связано с высокой степенью совпадения масс-спектров аденина и его изомеров. Поскольку изомеры практически не разделяются при данных условиях хроматографического анализа, спектры изомеров часто идентифицируются в одном пике с разными вероятностями. Метилзамещенные аденина имеют, как правило, более низкую температуру кипения и поэтому выходят по времени раньше аденина (рис. 2) с характерной массой молекулярного иона 149. Как и в случае аденина, многие его производные с молекулярной массой 149 также имеют близкие по виду спектры. В табл. 1 представлены рассчитанные температуры кипения и давление паров аденина, его изомеров и производных, анализ которых проводился в данной работе. Значительные концентрации других соединений с широким спектром масс, образующихся при синтезе в газовом разряде, значительно затрудняют идентификацию аденина вследствие наложения пиков некоторых веществ, а также продуктов разложения неподвижной фазы на пик аденина. Поэтому при идентификации соединений, пики которых имеют малое отношение сигнал–шум, были использованы различные варианты фильтрации с введением ограничений по массе молекулярных ионов, массе осколков, количеству атомов C, Si, O, исключением элементов, которые не участвуют в реакции синтеза или не входят в состав неподвижной фазы. Разработанная методика идентификации индивидуальных соединений приводит к последовательному сужению спектра соединений, рассматриваемых при идентификации конкретного пика хроматограммы.

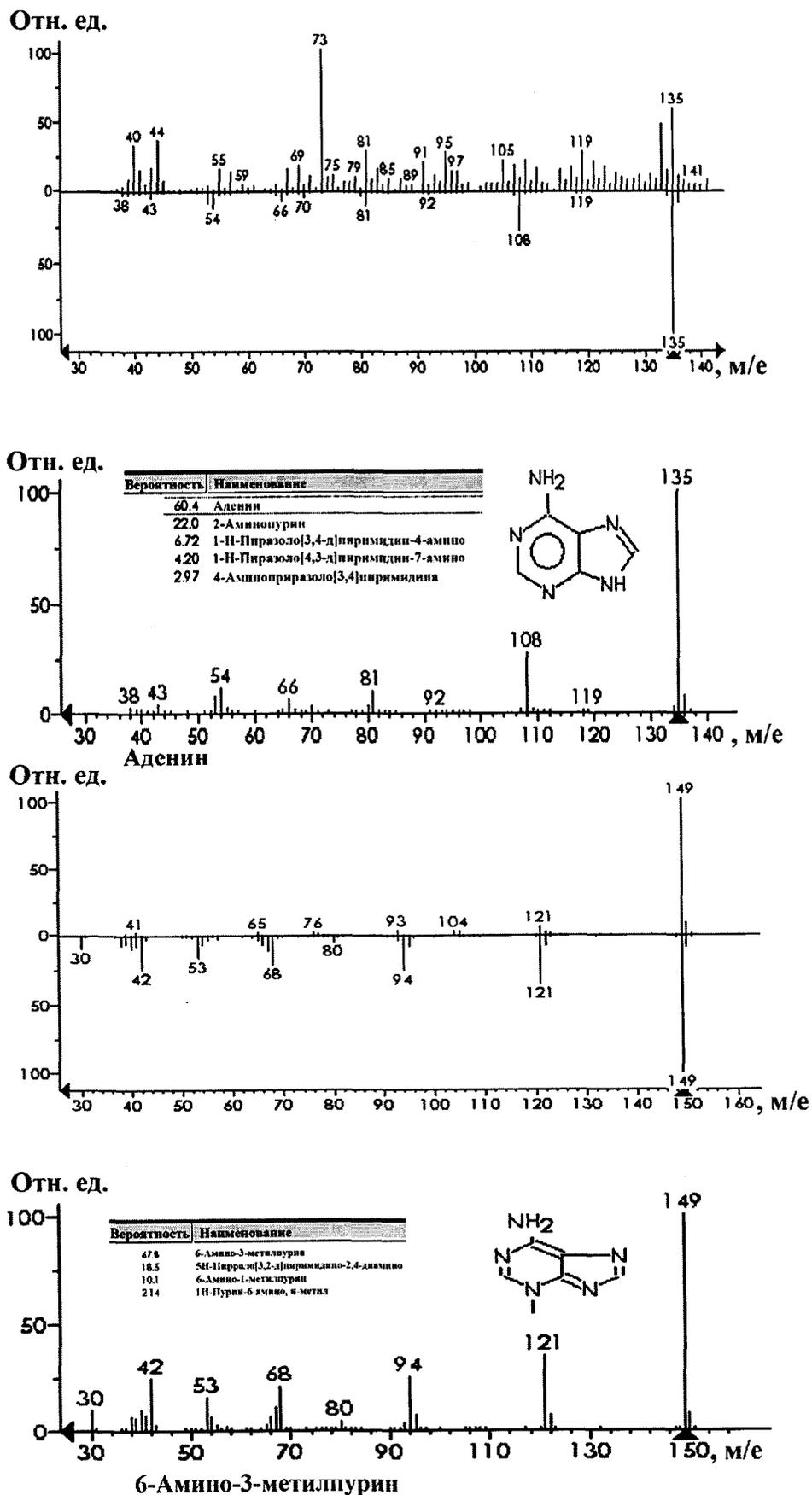
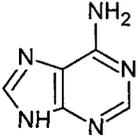
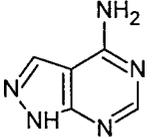
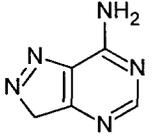
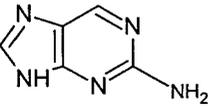
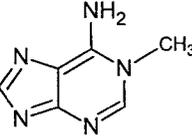
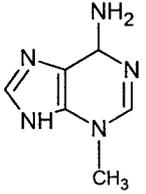
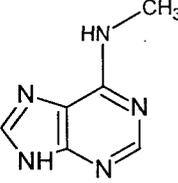
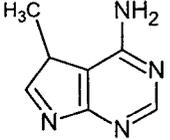
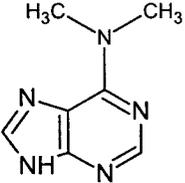
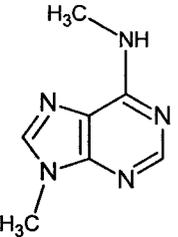


Рис. 3. Дифференциальные масс-спектрограммы аденина и 6-амино-3-метилпурина. Экспериментальные (верхние) и библиотечные (нижние). Ниже приведены вероятностные оценки идентификации этих соединений

Таблица 1

Название	Формула	Температура кипения	Давление пара в мм рт. ст. при указанной температуре
Аденин		553,5	0,2 (260° C)
1Н пиразол (3,4-Д) пиридин-4 амино		431	6,0 (249° C)
1Н пиразол (4,3-Д) пиридин-7 амино		431	6,0 (249° C)
2-аминопурин		616,3	0,02 (258° C)
6-амино-1-метилпурин		240,1	270,0 (200° C)
6-амино-3-метилпурин		392,5	20,0 (251° C)
1Н пурин-6 амино N-метил		493	0,9 (250° C)
Аденин-7 метил		359,9	50(252° C)
1Н пурин-6 амино N,N диметил		427,4	7,0 (250° C)
9Н пурин-6 амино N,9 диметил		368,6	40,0 (252° C)

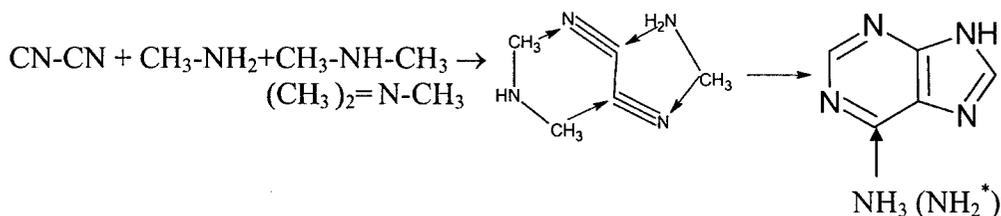


Рис. 4. Схема последовательности реакций синтеза аденина при участии дициана

При этом основным критерием является повышение идентификационной вероятности и сохранение ее, или увеличение при отсечении фона. В отдельных опытах для сужения спектра соединений, подлежащих разделению, была использована предварительная отгонка легколетучих соединений из накопительной ловушки. Данная операция позволяла упростить состав анализируемой смеси веществ.

Полученные результаты показали возможность синтеза аденина и его метилированных производных в 2-компонентной газовой среде в анаэробных условиях, исключив стадию гидролиза продуктов реакции, и, в сущности, подтвердили результаты Поннаперума. Однако механизм рассматриваемого процесса требует существенной коррекции или переосмысления, так как необходимо исключить стадию гидролиза или фотохимической изомеризации с образованием имидазольного кольца (*Sanchez et al.*, 1967) в последовательности реакции образования аденина. По-видимому, необходимо попытаться представить механизм синтеза аденина именно в газовой фазе в результате бимолекулярных столкновений активных молекул, радикалов и ионов в газовой фазе.

Во всех рассматриваемых схемах реакций образования аденина через имидазольное кольцо постулируется предварительное образование тримера HCN с переходом его в аминомалонитрил, в котором нитрильная группа превращается в аминную. Далее предполагается добавление еще одной молекулы HCN, и после изомеризации образуется аминоцианоимидазол. На этом этапе заканчивается цепь последовательных промежуточных реакций в синтезе аденина, которые могут происходить без участия воды. Предполагается постатийное взаимодействия цианистого водорода, вероятно, из газовой фазы, с промежуточными продуктами находящимися в жидкой фазе, так как их температуры кипения равны 34,3 °С, 235 °С, 162 °С и 391,8 °С соответственно для димера, тримера, изомерной формы тримера (аминоцианонитрил) и тетрамера. Представляется крайне маловероятным такой спонтанно протекающий процесс между газовой и жидкой фазой.

На основании полученных результатов были рассмотрены различные варианты схем образования пуринов в газовой фазе. На рис. 4 и 5 представлены возможные схемы последовательности реакций. В отличие от ранее предложенных схем, в которых в качестве исходного соединения принимали HCN, в рассматриваемом варианте исходным соединением яв-

ляется дициан (CN)₂, который синтезируется в газовой фазе с хорошим выходом и надежно идентифицируется в продуктах реакции. Выбор дициана как исходного соединения не является произвольным, а продиктован неперенным условием – для реакций в газовой фазе давление паров всех соединений, участвующих в газофазных реакциях, должно быть достаточно высоким при температуре охлаждаемой ловушки. Для дициана давление паров при температуре –75° С составляет 40 мм рт. ст. Как показано на рис. 4, следующим этапом является взаимодействие в бимолекулярной реакции метиламина с дицианом с образованием имидазольного кольца. При этом нет необходимости, как в ранее рассматриваемых схемах, постулировать стадию превращения нитрильной группы в аминную и следующую стадию изомеризации диаминомалонитрила перед образованием имидазольного кольца. На следующей стадии взаимодействие уже диметиламина или триметиламина с цианимидазольным кольцом приводит к достраиванию шестичленного гетероцикла и образованию пуриновой структуры или метилпурина. Финальной стадией для образования аденина предполагается взаимодействие возбужденной молекулы NH₃ или радикала NH₂^{*} с пурином в положение б.

Метиламин и диметиламин были идентифицированы в продуктах реакции и имеют, как видно из табл. 2, достаточное давление паров. Кроме идентифицированных участников реакций, в условиях газовой фазы образуется широкий спектр высоко реакционных частиц, наличие которых установлено спектроскопическими методами по полосам поглощения (*Герцберг*, 1969) и кинетическими методами газовой электрохимии (*Еремин*, 1968).

Наряду с хорошо известными радикалами CH₃^{*}, CH₂^{*}, CH^{*}, NH₂^{*}, NH^{*}, N^{*}, H^{*} и их ионизированных аналогов в азотно-метановой плазме выделены HCN, C–C–N, C–N–C, C–N–C–N, C₂H₂, CH₂–N=N, азиридин, цианацетилен и др. Высокреакционные частицы, концентрация которых в плазме иногда доходит до десятка процентов, за счет прохождения последовательных и разветвленных цепных реакций, позволяет реализовать синтезы разнообразных соединений с практически любым энергетическим барьером реакции. В этом плане представляет также интерес рассмотреть последовательность реакций синтеза аденина, где исходным соединением является цианацетилен (рис. 5) или пропенимин (рис. 6), давление пара которых позволяет участвовать в га-

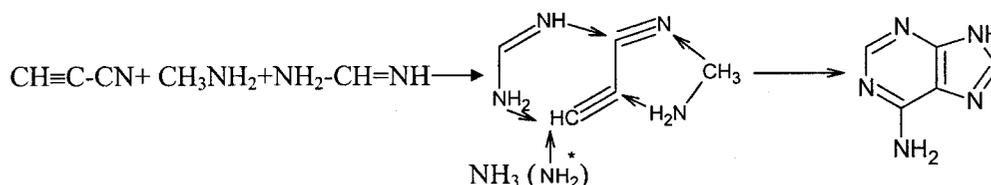


Рис. 5. Последовательность реакций синтеза аденина из цианацетилена

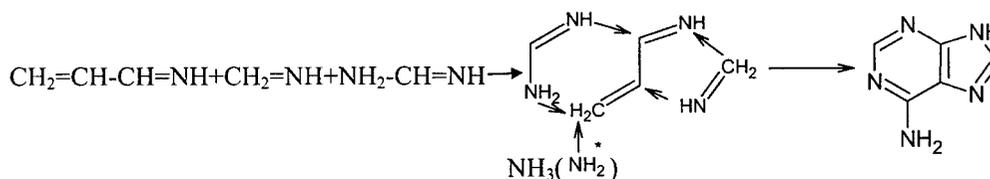


Рис. 6. Возможная схема синтеза аденина из пропенимина

зофазной реакции с выходом аденина на уровне десятых процента.

В табл. 2 приведены соединения, синтезируемые в газовом разряде, которые в принципе могут участвовать в синтезе пуринов их производных.

Выводы

Экспериментально показано образование аденина и его метиламещенных в газофазном синтезе из двухкомпонентной смеси азот–метан, при действии импульсного разряда.

Таблица 2

Формула	Температура кипения, °С	Давление пара при температуре -75 °С, мм рт. ст.
CN-CN	-21,2	30,0
CH ₃ -NH ₂	-21,1	40,0
CH ₃ -NH-CH ₃	6,1	6,0
CH ₂ =NH	-58,4	320,0
CH ₃ -CH=NH	-14,1	30,0
CH≡C-CN	42,5	0,5
CH≡C-NH ₂	50,0	0,3
CH ₂ =C=NH	-10,8	20,0
NH=C=NH	-65,9	470,0
NH=CH-CH ₂	46,0	0,4
(CH ₃) ₂ N-CH ₃	2,8	8,0
	-21,9	40
NH=CH-NH ₂	46,3	0,4

Синтез аденина осуществлен в глубоко анаэробных условиях и в отсутствие паров воды, т. е. в исключительно восстановительной атмосфере.

Предложены новые нетрадиционные схемы последовательности синтеза аденина и его производных.

Литература

- Галимов Э. М. (2002) Феномен жизни. М.: URSS. С. 254–258.
- Герцберг Г. (1969) Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир. С. 531–535.
- Еремин Е. Н. (1968) Элементы газовой электрохимии. М.: Изд-во Моск. ун-та. С. 184–209.
- Кальвин М. (1971) Химическая эволюция. М.: Мир. С. 140–146.
- Симионеску К., Денеш Ф. (1986) Происхождение жизни. М.: Мир.
- Borquez E., Cleaves H. J., Lazcano A., Miller S. L. (2005) An investigation of prebiotic purine synthesis from the hydrolyses of HCN polymers // *Origins of Life and Evolution of Biospheres*. Vol. 35. P. 79–90.
- Galimov E. M. (2005) Prerequisites and Conditions of the Origin of Life: Objectives for Research // *Geochemistry International*. Vol. 43. № 5. P. 421–437.
- Hill A., Orgel L. E. (2002) Synthesis of adenine from HCN tetramer and ammoniumformate // *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. Vol. 32. P. 99–102.
- Mirard R. D., Hatcher P. G., Gourley R. C. (1998) Structural investigations of hydrogen cyanide polymers // *Origins of life and evolution of Biosphere*. Vol. 28. P. 461–473.
- Oro J., Kimball A. P. (1960) Synthesis of Adenine from Ammonium Cyanide // *Biochim. Biophys. Res. Commun.* Vol. 2. P. 407–412.
- Oro J., Kimball A. (1961) P. Synthesis of Purines under Possible Primitive Earth Conditions. I. Adenine from Hydrogen Cyanide, *Arch // Biochem. Biophys.* Vol. 94. P. 217–227.
- Oro J., Kimball A. (1962) P. Synthesis of Purines under Possible Primitive Earth Conditions. II. Purine Intermediates from

- Hydrogen Cyanide, Arch // Biochem. Biophys. Vol. 96. P. 293–313.
- Ponnamperuma C., Lemmon R. M., Mariner R., Calvin M.* (1963) Formation of Adenine by – Electron Irradiation of Methane, Ammonia and Water' // Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. Vol. 49. P. 737–740.
- Ponnamperuma C.* (1971) Primordial Organic Chemistry and the Origin of Life // Quart. Rev. Biophys. Vol. 4 (2–3). P. 77–106.
- Shapiro R.* (1995) The Prebiotic Role of Adenine: A Critical Analysis // Origin of Life and Evolution of Biosphere. Vol. 25. P. 83–98.
- Sanchez R., Ferris J., Orgel L. E.* (1967) Studies in Prebiotic Synthesis. II. Synthesis of Purine Precursors and Amino Acids from Aqueous Hydrogen Cyanide // J. Mol. Biol. Vol. 30. P. 223–253.
- Zubau G., Mui T.* (2001) Prebiotic Synthesis of Nucleotides // Origin of Life and Evolution of Biosphere. Vol. 31. P. 87–102.

ОСОБЕННОСТИ БИОГЕННОГО ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МИКРООРГАНИЗМАМИ, НАХОДЯЩИМИСЯ НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ ЭВОЛЮЦИИ

И. С. Кулаев, Т. В. Кулаковская, В. М. Вагабов, Л. П. Личко,
Н. А. Андреева, Л. В. Трилисенко, Л. П. Рязанова

Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г. К. Скрыбина РАН
alla@ibpm.pushchino.ru

Сравнительное изучение особенностей поглощения и резервирования фосфата микроорганизмами, стоящими на разных ступенях эволюционной лестницы, представляет интерес с точки зрения эволюции фосфорного и энергетического обмена, лежащих в основе жизнедеятельности всех живых существ. Показано, что микроорганизмы, относящиеся к различным систематическим группам, различаются по своим фосфатным резервам. У галофильных архей и бактерий рода *Brevibacterium* резервные фосфорные соединения представлены $MgPO_4OH \cdot 4 H_2O$ и $NH_4MgPO_4 \cdot 6 H_2O$ соответственно, тогда как у *Acetobacter xylinum* в зависимости от условий культивирования преобладает либо ортофосфат, либо высокомолекулярные неорганические полифосфаты. У эукариотических микроорганизмов, дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*, резервные фосфорные соединения представлены высокомолекулярными неорганическими полифосфатами.

1. Введение

Многочисленные исследования в области химической и предбиологической эволюции позволяют считать, что фосфор, являясь жизненно важным элементом в клетке, несомненно, был вовлечен в самые ранние стадии развития жизни на Земле (Опарин, 1957; Lowenstein, 1958; Miller, Parris, 1964; Beck, Orgel, 1965; Lohmann, Orgel, 1968; Osterberg, Orgel, 1972; Кулаев, 1975; Miller, 1986; Oro et al., 1990; Kornberg, 1995; Arrhenius et al., 1997; Baltscheffsky, 1997; De Graaf, Schwartz, 2000; Pou, 2000; Cavalier-Smith, 2001). Считается, что в условиях, существовавших на Земле в добиосферный период, фосфор присутствовал преимущественно в виде фосфатов. В то же время на первичной Земле происходили абиогенные процессы, в которых могли образоваться неорганические полифосфаты (полиР), линейные полимеры ортофосфорной кислоты, соединенные между собой высокоэнергетическими связями, а также их простейший представитель – пирофосфат (Beck, Orgel, 1965; Кулаев, 1975; Baltscheffsky, 1997; Cavalier-Smith, 2001). Эти соединения близки по энергии гидролиза к АТФ. Они могли появляться в результате конденсации фосфатов при высокой температуре, в том числе и в процессе вулканической деятельности, при реакции между фосфатом кальция и цианидом, при действии высокой температуры на смеси фосфата аммония и мочевины.

Важнейшая линия становления и эволюции биосферы связана с центральной ролью АТФ в сопря-

жении энергообразующих и энергопотребляющих процессов в живых организмах (Галимов, 2006). Образование АТФ в ходе абиотических реакций явилось одним из стартовых событий предбиологической эволюции.

А. Н. Белозерский первым предположил, что полифосфаты в первичных живых организмах могли выполнять все те энергетические функции, которые в современных организмах в основном принадлежат АТФ (Белозерский, 1959). Мнение о том, что полифосфаты, образовавшиеся в результате геотермальной деятельности, могли использоваться примитивными киназами для древних процессов трансфосфорилирования, поддерживается рядом исследователей (Lowenstein, 1958; Osterberg, Orgel, 1972; Кулаев, 1975).

Совокупность имеющихся к настоящему времени модельных экспериментов и данных эволюционной биохимии позволяет выдвинуть некоторые предположения о роли полифосфатов на разных стадиях возникновения жизни на Земле. Когда Земля на ранних этапах добиологической эволюции имела высокую температуру, мог происходить абиогенный синтез полифосфатов. После снижения температуры и формирования гидросферы полифосфаты могли принимать участие в абиогенных реакциях трансфосфорилирования. Тесная взаимосвязь между полифосфатами, пирофосфатом, и нуклеозидфосфатами, в первую очередь, АТФ, по-видимому, возникла на самых ранних этапах происхождения жизни. В процессе дальнейшего развития, в связи с потребностью в большей специфичности и более точной узнаваемо-

сти химических соединений в клетке, функции трансфосфорилирования перешли в основном к АТФ и другим нуклеозидфосфатам. Однако полностью функция запасаения и передачи энергии у полиР, более примитивных по сравнению с АТФ соединений, не исчезла и по настоящее время. В процессе дальнейшего эволюционного развития уже на клеточном уровне полиР, как соединения обладающие разнообразными, весьма малоспецифичными свойствами, в том числе полианионными, хелатирующими, водосберегающими, оказались способны к выполнению в клетках целого ряда регуляторных функций. Эти функции сохранились у современных живых организмов, в том числе и у высших животных. Одной из них является участие в биогенном образовании и резервировании фосфорных соединений, что позволяет микроорганизмам эффективно противостоять неблагоприятным условиям, связанным с недостатком или избытком фосфора, элемента, необходимого для жизнедеятельности клеток.

Целью работы было изучение биогенного образования фосфорсодержащих соединений микроорганизмами, находящимися на различных стадиях эволюции, и зависимости этого процесса от условий среды. В качестве объектов исследования были выбраны представители прокариот (архей и бактерии) и низших эукариот (дрожжи).

2. Особенности биогенного образования фосфорных резервных соединений у представителей архей

Представители древнейшего домена архей *Halobacterium salinarium* и *Halorubrum distributum*, растущие в присутствии 3–4 М NaCl, способны концентрировать фосфат из водных растворов в процессе роста (Смирнов и др., 2002; Smirnov et al., 2005). В клетках *H. salinarium* и *H. distributum* от 65 до 90 % поглощенного фосфата (P_i) обнаружено в виде ортофосфата, причем его содержание возрастало с увеличе-

Таблица 1

Содержание в биомассе *Halobacterium salinarium* и *Halorubrum distributum* неорганических полифосфатов (полиР) и P_i в % от P_i , поглощенного из среды культивирования на стационарной стадии роста

Фосфорные соединения	<i>Halobacterium salinarium</i>		<i>Halorubrum distributum</i>	
	Начальная концентрация P_i в среде			
	2,3 мМ P_i	11,5 мМ P_i	2,3 мМ P_i	11,5 мМ P_i
P_i	65	90	70	90
полиР	24	9,5	30	10

нием начальной концентрации P_i в среде. На долю полифосфатов (полиР) приходилось не более 30 %, причем эта доля даже уменьшалась при увеличении концентрации P_i в среде. Данные табл. 1 показывают, что значительная часть поглощенного P_i не используется для биосинтеза, а накапливается в биомассе.

Накопление такого значительного количества P_i приводит к существенным изменениям в состоянии клеток архей. При световой микроскопии обнаружено, что лишь часть клеток обеих архей сохраняет при этом свою интактность. В биомассе наблюдали клетки с различной степенью повреждения (рис. 1). В образцах биомассы, полученных после отделения культуральной жидкости, обнаружили значительное количество кристаллического материала, находящегося вне клеток (рис. 1). Данные электронной микроскопии подтвердили, что при культивировании данных архей в среде, содержащей избыток P_i , происходят значительные изменения в морфологии клеток (рис. 2). Цитоплазма становится более плотной, некоторые клетки разрушаются, а вне клеток обнаруживаются кристаллы.

P_i удавалось извлечь из биомассы архей, выращенных в условиях избытка его в среде культивирования, с помощью лизиса клеток дистиллированной водой. При этом содержимое клеток удаляли с помощью последовательной отмывки водой и центрифугирования. Полученный осадок не содержал полиР и растворялся в HCl. В осадке обнаруживали столько же P_i , сколько в кислотном экстракте из образцов биомассы.

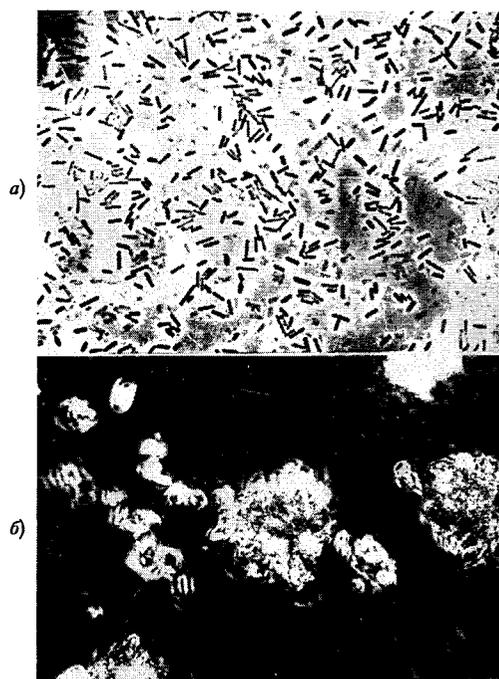


Рис. 1. Фазово-контрастное изображение клеток *Halobacterium salinarium*, выращенных на среде с 11,5 мМ P_i в течение 5 сут. (а) и кристаллов фосфата магния, образующихся в этих условиях в биомассе (б)

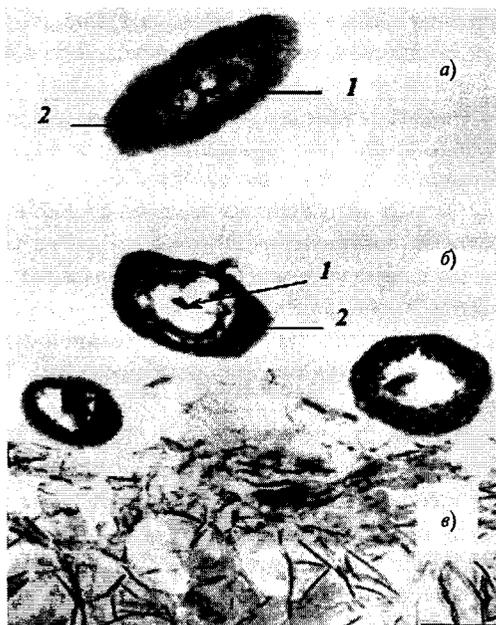


Рис. 2. Электронная микрофотография ультратонких срезов *H. distributum* cells: а) клетки выращены до стационарной стадии роста на среде с 0,8 мМ P_i ; б) клетки выращены до стационарной стадии роста на среде с 7,8 мМ P_i ; в) кристаллы фосфата магния. Стрелками показаны: 1 – зона нуклеоида; 2 – цитоплазма. Метка составляет 0,3 мкм

С помощью рентгеноструктурного анализа данное соединение было идентифицировано как $Mg_2PO_4OH \cdot 4H_2O$ (*International Centre for Diffraction Data*, 1999, № 44–0774), а содержание H_2O было определено методом термогравиметрии (*Smirnov et al.*, 2005).

Химический состав осадка согласуется с тем, что клетки галофильных архей нуждаются в ионах магния для удаления P_i из среды. Данный процесс подавлялся FCCP, разобщителем, нарушающим трансмембранный протонный градиент клеток и подавляющим рост (*Smirnov et al.*, 2005).

Ортофосфат, содержащийся как в клетках, так и вне клеток в виде агломератов, выполняет функцию фосфорного резерва и используется клетками

H. salinarium и *H. distributum* при росте на P_i -дефицитной среде. В процессе культивирования *H. distributum* на P_i -дефицитной среде происходило уменьшение содержания фосфата магния в биомассе от 45 до 10 % (рис. 3). При предварительном насыщении клеток фосфатом магния и последующем пересеве на P_i -дефицитную среду большой прирост биомассы наблюдали при использовании посевного материала, предварительно выращенного на среде с более высокой концентрацией P_i (рис. 3). Подобные результаты были получены также и для *H. salinarium*.

Таким образом, основной резерв фосфата у галофильных архей *H. salinarium*, *H. distributum*, в отличие от других известных ранее микроорганизмов, представляет собой водонерастворимые фосфаты, в которых катионом является магний. В этом отношении галофильные бактерии отличаются от большинства известных бактерий – поглотителей фосфата, которые накапливают фосфор в виде полиР (*Кулаев*, 1975; *Кулаев и др.*, 2005).

3. Особенности поглощения и резервирования фосфата клетками бревибактерий и *Acetobacter xylinum*

Были проведены сравнительные исследования, направленные на выяснение того, свойственна ли способность накапливать P_i в качестве фосфорного резерва только примитивным археям или также и стоящим более высоко в эволюционном отношении представителям бактерий. В качестве объекта исследования были выбраны представители рода *Brevibacterium*, поскольку они являются галотолерантными. Опыты с несколькими видами бревибактерий показали, что независимо от присутствия NaCl в среде эти бактерии поглощали P_i так же эффективно, как и вышеупомянутые археи. На примере *Brevibacterium antiquum* показано, что так же, как и у галофильных архей, у этих бактерий основным запасным фосфорным со-

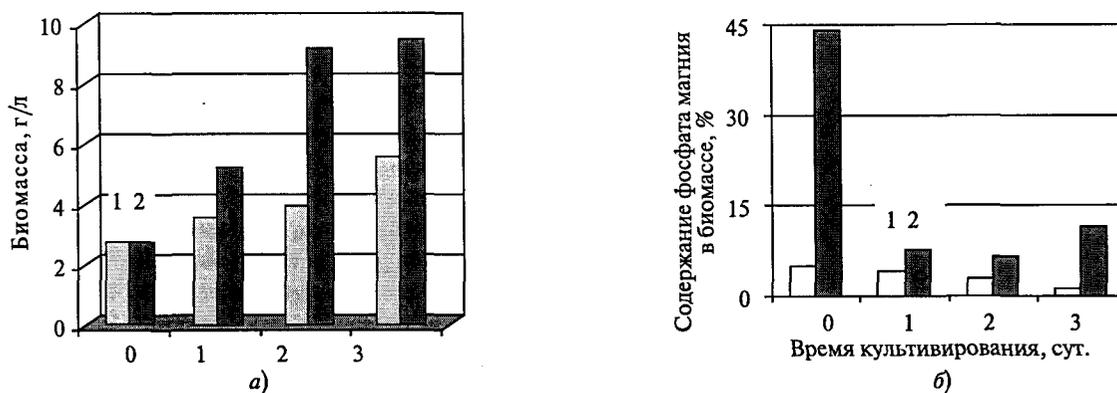


Рис. 3. Рост *Halorubrum distributum* (а) и содержание фосфата магния в биомассе (б) при пересеве 5-суточной культуры со среды с 2,3 и 7,8 мМ P_i на P_i -дефицитную среду: 1 – 2,3 мМ P_i ; 2 – 7,8 мМ P_i

единением является P_i , содержание которого достигало 80 % от всего фосфата, поглощенного клетками, тогда как полиР составляли не более 10 %. Такое же соотношение P_i и полиР в биомассе было характерно для других представителей данного рода, в том числе *Brevibacterium casei* (Smirnov et al., 2005).

Согласно электронномикроскопическим данным при накоплении P_i в клетках бревибактерий происходило уплотнение цитоплазмы, появление электронноплотных зон и формирование кристаллических включений.

В отличие от архей, где наблюдали гибель части клеток при высокой концентрации P_i в среде, бревибактерии, имеющие мощную клеточную стенку, оказались устойчивыми к повышенному накоплению P_i . С помощью экстракции при высоком давлении из клеток *B. antiquum* удалось извлечь нерастворимое в воде фосфорное соединение. Оно было идентифицировано методом рентгеноструктурного анализа как $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ (International Centre for Diffraction Data, 1999, № 15-0762). Присутствие ионов NH_4^+ было подтверждено с помощью инфракрасной спектроскопии, а содержание H_2O и NH_4 определено с помощью термогравиметрии (Smirnov et al., 2005).

Итак, для представителей рода *Brevibacterium* характерен относительно примитивный способ запасаания фосфата в виде малорастворимых фосфатов, также как и для галофильных архей. Этот способ не связан с затратой энергии на образование макроэргических связей полиР и представляет интерес как с

точки зрения эволюции способов запасаания фосфора микроорганизмами, так и с практической точки зрения в связи с необходимостью поиска новых микроорганизмов, вовлеченных в кругооборот фосфора в природной среде.

В связи с тем что данный способ резервирования фосфата обнаружен впервые, были проведены исследования влияния компонентов среды на поглощение P_i клетками *B. casei* (Рязанова и др., 2007). Эксперименты проводили в модельных условиях при высокой плотности культуры, когда за время эксперимента не происходило прироста биомассы. В использованных условиях при микроскопии не было отмечено лизиса клеток.

Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что для поглощения клетками *B. casei* необходимым компонентом являются ионы магния, что согласуется с составом резервного фосфорного соединения у бревибактерий. Глюкоза не требуется для этого процесса и даже несколько замедляет его, однако необходим источник азота. Процесс идет при pH 7–8,3. В отсутствие клеток образование осадка $(NH_4)MgPO_4$ происходило при доведении pH до 10 в среде, содержащей 5 мМ $(NH_4)_2SO_4$, 5 мМ KH_2PO_4 , 5 мМ $MgSO_4$. Образовавшийся осадок полностью растворялся при pH 6,8. Таким образом, процесс снижения концентрации фосфата в присутствии живых клеток *B. casei* отличается от химического осаждения фосфата. В качестве источника азота может быть использован пептон, дрожжевой экстракт, смесь аминокислот, получаемая при ферментативном гидролизе казеина (казаминокислоты), которая не содержит витаминов и нуклеотидов (табл. 2).

В присутствии гистидина, аргинина, глутамина процесс проходил почти так же эффективно, как и в присутствии полной смеси аминокислот. В присутствии пролина и глютаминовой кислоты процесс протекал менее интенсивно, а при добавлении метионина, серина, треонина, лизина или изолейцина в концентрации 5–10 мМ содержание фосфата в среде не изменялось в течение всего времени эксперимента (табл. 2). Аргинин, гистидин, глутамин и пролин объединены общим путем катаболизма, который через глутамат и дезаминирование приводит к образованию α -кетоглутарата.

Поглощение фосфата происходило также при совместном добавлении α -кетоглутарата и $(NH_4)_2SO_4$, а в контрольном варианте с $(NH_4)_2SO_4$ без α -кетоглутарата, содержание фосфата в среде не изменялось (табл. 2). По-видимому, аминокислоты, отщепляющиеся от вышеперечисленных аминокислот при катаболизме, служат источником ионов NH_4^+ и используются для образования $(NH_4)MgPO_4$.

Итак, у бревибактерий обнаружен процесс поглощения P_i , тесно связанный с азотным обменом и позволяющий удалять из среды не менее 90 % этого компонента в широком диапазоне концентраций.

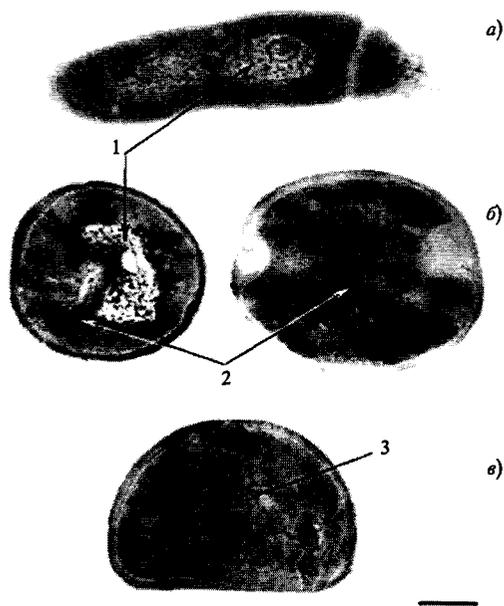


Рис. 4. Накопление P_i у *Brevibacterium antiquum* по данным электронной микроскопии: а) клетки, выращенные на среде с 2 мМ P_i до стационарной стадии роста; б и в) клетки, выращенные на среде с 11 мМ P_i до стационарной стадии роста; 1 – зона нуклеоида; 2 – цитоплазма; 3 – кристаллы $MgNH_4PO_4$. Метка составляет 0,3 мкм

Таблица 2

Влияние компонентов среды на снижение содержания фосфата в ней при инкубации клеток *B. casei* в условиях отсутствия роста (16 г/л⁻¹ сырой биомассы). Концентрации, г/л⁻¹: глюкоза – 5,0, дрожжевой экстракт – 3,0, пептон – 5,0; смесь аминокислот – 5,0; мМ: (NH₄)₂SO₄ – 5, KH₂PO₄ – 5, MgSO₄ – 5, аминокислоты – 5

Компоненты в среде инкубации	Содержание фосфата в среде через 15 ч инкубации, % от исходного
KH ₂ PO ₄ , MgSO ₄ , глюкоза, дрожжевой экстракт, пептон	15
KH ₂ PO ₄ , глюкоза, дрожжевой экстракт, пептон	79
KH ₂ PO ₄ , Mg ²⁺ , глюкоза	96
KH ₂ PO ₄ , Mg ²⁺	100
KH ₂ PO ₄ , Mg ²⁺ , дрожжевой экстракт, пептон	1,9
KH ₂ PO ₄ , Mg ²⁺ , дрожжевой экстракт	5,5
KH ₂ PO ₄ , Mg ²⁺ , пептон	1,9
KH ₂ PO ₄ , Mg ²⁺ , смесь аминокислот (Casaminoacids, Difco)	4,6
KH ₂ PO ₄ , Mg ²⁺ , L-гистидин	6,5
KH ₂ PO ₄ , Mg ²⁺ , L-аргинин	5,9
KH ₂ PO ₄ , Mg ²⁺ , L-глутамин	15
KH ₂ PO ₄ , Mg ²⁺ , L-глутаминовая кислота	37
KH ₂ PO ₄ , Mg ²⁺ , L-пролин	55
KH ₂ PO ₄ , Mg ²⁺ , DL-метионин	97
KH ₂ PO ₄ , Mg ²⁺ , DL-серин	100
KH ₂ PO ₄ , Mg ²⁺ , DL-треонин	100
KH ₂ PO ₄ , Mg ²⁺ , L-лизин	97
KH ₂ PO ₄ , Mg ²⁺ , L-изо-лейцин	91
KH ₂ PO ₄ , Mg ²⁺ , (NH ₄) ₂ SO ₄	100
KH ₂ PO ₄ , Mg ²⁺ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , α-кетоглутарат	25

Это указывает на сохранение у бактерий примитивного способа запасаия фосфата, свойственного представителям архей.

Было проведено сравнение способов и условий накопления фосфорных резервов у *Brevibacterium casei*, растущих в нейтральной и слабощелочной среде, и *Acetobacter xylinum*, приспособленных также к росту при pH 4,0. Оба вида бактерий, относящихся к различным систематическим группам, характеризовались способностью поглощать до 50–90 % фосфата из сред с концентрацией до 5 мМ, что сравнимо с лучшими образцами микробных ассоциатов, наблюдаемых различными авторами в технологических установках по извлечению фосфата из стоков (Кортсти и др., 2000; Мино, 2000).

В отличие от *B. casei*, клетки которой поглощали фосфат из среды, в результате процесса, не требующего источника углерода, тесно связанного с азотным обменом и стимулируемого защелачиванием pH среды, *A. xylinum* были способны не только к такому примитивному способу запасаия P_i, свойственному представителям архей, но и осуществляли накопление P_i при потреблении глюкозы (табл. 3). Следует отметить, что ионы магния были необходимы в обоих случаях.

Этанол, который является обычным для *A. xylinum* источником углерода, не стимулировал поглощение P_i. FCCP, протонофор, разрушающий электрохимический градиент ионов водорода на цитоплазматической мембране, полностью подавлял поглощение фосфата из среды клетками *A. xylinum*, но не действовал на данный процесс у *B. casei*. Это указывает на различное энергообеспечение транспорта фосфата у этих микроорганизмов.

Таблица 3

Поглощение фосфата клетками *Acetobacter xylinum* и *Brevibacterium casei* из среды (модельные условия: аминокислоты, KH₂PO₄, MgSO₄, и (NH₄)₂SO₄ – 5 мМ; глюкоза и казаминокислоты – 5 г/л, 29 °С, время инкубации – 15 ч)

Состав инкубационной смеси	Поглощение P _i из среды % от исходного содержания	
	<i>Acetobacter xylinum</i>	<i>Brevibacterium casei</i>
KH ₂ PO ₄ , Mg ²⁺	0	0
KH ₂ PO ₄ , Mg ²⁺ , этанол	9	–
KH ₂ PO ₄ , Mg ²⁺ , глюкоза	55	4
KH ₂ PO ₄ , Mg ²⁺ , казаминокислоты	96	97

Таблица 4

Содержание P_i и полиР (мкмоль Р / г сырой биомассы) во фракциях, экстрагированных из клеток *Acetobacter xylinum*

Фракции	Исходные клетки		Клетки после 15 инкубации с KH_2PO_4 , $MgSO_4$, глюкозой		Клетки после 15 инкубации с KH_2PO_4 , $MgSO_4$, казаминокислотами	
	P_i	полиР	P_i	полиР	P_i	полиР
H_2O , pH 6,0	0	0	7,5	0	82	0
хол. $HClO_4$	17,0	4,2	12,2	24,5	103,0	22,0
NaOH	1,5	2,6	1,3	45,4	3,3	20,0
H_2O	0	0,9	0,4	50,0	2,0	38,0
горяч. $HClO_4$	–	25,4	–	5,6	–	7,4
всего	18,5	33,1	21,4	125,5	100,3	87,4

В клетках *A. xylinum* в присутствии глюкозы и казаминокислот происходило значительное накопление полиР в отличие от бревибактерий, где накапливался в основном P_i . При инкубации с казаминокислотами биомасса содержала также значительное количество P_i , в 1,5 раза больше, чем общее количество фосфора полиР (табл. 4). Напротив, при инкубации с глюкозой вклад P_i в общее содержание фосфорных резервов не превышал 15 %. При инкубации с казаминокислотами значительная часть P_i у *A. xylinum*, по-видимому, связана с клеточной поверхностью и экстрагировалась водой при pH 6,0.

Методом электрофореза в полиакриламидном геле показано, что в клетках ацетобактерий в присутствии глюкозы и при дефиците азота происходит синтез высокополимерных полиР, тогда как при инкубации со смесью аминокислот без глюкозы накапливаются низкополимерные полиР.

При электронной микроскопии обнаружено, что инкубация с казаминокислотами приводит к появлению большого количества электронноплотного материала, как связанного с поверхностью клеток, так и свободно лежащего в биомассе, вероятно, этот материал представляет собой ортофосфат магния. По-видимому, в данном случае при своей жизнедеятельности ацетобактерии защелачивают среду, при этом фосфат магния образует осадок, который сорбируется на поверхности клеток. В результате удаление P_i из среды клетками *Acetobacter xylinum* является суммой нескольких процессов: накопления полиР и P_i в клетке и сорбции P_i на клеточной поверхности.

Таким образом, на примере *Acetobacter xylinum* продемонстрировано, что у некоторых прокариот в зависимости от условий среды реализуются два различных способа запасаения фосфорных резервов: в виде малорастворимых солей P_i при недостатке источников энергии и избытке азота и в виде высокомолекулярных полиР при наличии источника энергии и недостатке азота.

3. Особенности биологического образования и утилизации неорганических полифосфатов у эукариотических микроорганизмов на примере дрожжей

В отличие от вышеописанных бактерий и архей, дрожжи *Saccharomyces cerevisiae* обладают высокоорганизованной системой регуляции поглощения и резервирования P_i . В связи с этим независимо от концентрации этого компонента в среде (в диапазоне от 1 до 20 мМ) клетки дрожжей снижают концентрацию этого компонента в среде не более чем на 1–2 мМ. Основным фосфорным резервом у этих сложноорганизованных эукариотических микроорганизмов являются высокомолекулярные полиР, которые локализованы в разных компартментах клетки и представлены химически различными фракциям (Kulaev, Vagabov, 1983; Вагабов и др., 1998, 2000; Kulaev et al., 1999; Кулаев и др., 2005).

Дрожжи являются удобной моделью для исследования особенностей метаболизма полиР при смене типов энергетике. Следует отметить, что согласно современным данным биоэнергетика первичных клеток основывалась на анаэробных реакциях синтеза АТФ, а окислительное фосфорилирование возникло в эволюции позднее. У *S. cerevisiae* основной способ обеспечения клетки энергией задается такими условиями, как источник углерода и аэрация. При культивировании на глюкозе преобладающим способом энергообеспечения являются реакции гликолиза, а при росте на этаноле преобладает более эволюционно совершенное окислительное фосфорилирование на уровне дыхательной цепи.

В связи с этим сравнили накопление полиР различных фракций после предварительного фосфорного голодания при выращивании *S. cerevisiae* на глюкозе и на этаноле. Было проведено сравнение накопления пяти отдельных фракций полиР: кислотораств-

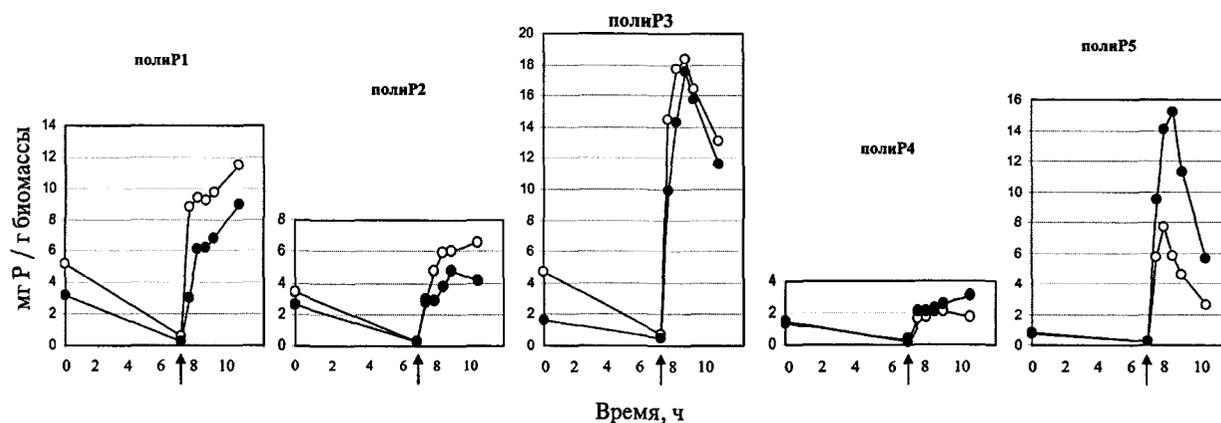


Рис 5. Содержание фракций полиР в клетках дрожжей *S. cerevisiae* в процессе фосфорного голодания (0–7 ч) и последующего культивирования при избытке фосфата в среде (7–10,5 ч). Стрелкой указано время переноса клеток на свежую среду с фосфатом (7 ч), \circ – культивирование на глюкозе, \bullet – культивирование на этаноле

Таблица 5

Содержание P_i и кислоторастворимых полиР (мкмоль Р на 1 г сухой биомассы исходных клеток) в сферопластах, цитозоле и суммарной фракции мембран и органелл *S. cerevisiae*. Клетки выращивали до стационарной стадии на фосфатдефицитной среде с глюкозой и пересевали на среды с P_i

Источник углерода	Сферопласты		Цитозоль		Суммарная фракция мембран и органелл	
	P_i	полиР	P_i	полиР	P_i	полиР
Глюкоза	61	540	190	290	32	74
Этанол	35	150	74	58	16	36

воримой полиР1, солерастворимой полиР2, щелочерастворимых полиР3 и полиР4 и фракции полиР5, которую обычно анализируют после извлечения всех предыдущих посредством гидролиза в кислой среде. Суммарное накопление полиР не зависело от источника углерода, тогда как накопление отдельных фракций зависело от источника углерода существенным образом (рис. 5). Накопление фракций полиР2 и полиР4 не зависело от источника углерода, фракция полиР1 накапливалась в большей степени при выращивании на глюкозе, а фракция полиР5 – на этаноле. Указанные фракции в данных условиях отличаются по длине цепи: если фракция полиР1 представлена наиболее короткими полиР, то фракция полиР5 представляет собой высокополимерные полиР. Таким образом, резервирование полиР клетками *S. cerevisiae* находится в тесной связи с преобладающим типом биоэнергетики. Важно отметить, что после периода накопления полиР наблюдается их потребление, несмотря на высокое содержание фосфата в среде. Это указывает на то, что в данном случае полиР выступают в качестве не только фосфорного, но и энергетического резерва клеток дрожжей.

Накопление полиР в отдельных компартментах клетки *S. cerevisiae* после предварительного фосфор-

ного голодания также зависело от источника углерода (Андреева и др., 2008). Наблюдали значительное увеличение содержания полиР в цитозоле, однако это увеличение было большим на среде с глюкозой (табл. 5). Содержание полиР в митохондриях существенно возрастало при культивировании на глюкозе и не увеличивалось при культивировании на этаноле (табл. 6). Использование окисляемого субстрата (этанола) приводило к уменьшению накопления полиР в обоих компартментах. Уровень полиР в митохондриях при выращивании на этаноле очень низкий, и при использовании этанола в качестве источника углерода участие митохондрий в метаболизме полиР можно считать незначительным.

Условия культивирования на глюкозе являются неблагоприятными для развития митохондрий, и это

Таблица 6

Содержание P_i и кислоторастворимых полиР (мкмоль Р на 1 мг белка) в митохондриях *S. cerevisiae*

Условия культивирования	P_i	полиР
Лимит по фосфату, среда с глюкозой	0,02	0,006
Пересев на среду с P_i и глюкозой	0,13	0,85
Пересев на среду с P_i и этанолом	0,22	0,10

коррелирует с накоплением полиР в этих органеллах. Отсутствие накопления полиР в митохондриях в условиях окислительного фосфорилирования у дрожжей может служить дополнительным свидетельством в пользу того, что биоэнергетическая роль этих соединений является примером эволюционно древних процессов, реализующихся у современных организмов в первую очередь в неблагоприятных условиях. Это служит косвенным свидетельством того, что в докислородный период развития биосферы использование клетками полиР в качестве источника энергии было более распространено.

Итак, у микроорганизмов, стоящих на разных стадиях эволюции, наблюдаются различные формы резервирования фосфорных соединений, от простейшего накопления его в виде нерастворимых солей до формирования локализованных в различных клеточных компартментах неорганических полифосфатов, представляющих собой уже не только фосфорный, но и энергетический резерв клетки. Эту функцию энергетического резерва клетки на следующих этапах эволюции в большей степени передают АТФ и другим нуклеозидполифосфатам, как более специализированным фосфорным соединениям, лучше узнаваемым ферментными системами и, тем самым, лучше регулируемым при использовании на различные клеточные нужды.

Литература

- Андреева Н. А., Кулаковская Т. В., Кулаковская Е. В., Кулаев И. С. (2008) Полифосфаты и экзополифосфатазы в цитозоле и митохондриях *Saccharomyces cerevisiae* при культивировании на глюкозе и этаноле в условиях гиперкомпенсации по фосфату // Биохимия. Т. 73. Вып. 1. С. 82–87.
- Белозерский А. Н. (1959) Выступление в дискуссии на симпозиуме «Возникновение жизни на Земле». М: Изд-во АН СССР.
- Вагабов В. М., Трилисенко Л. В., Кулаев И. С. (2000) Зависимость длины цепи неорганических полифосфатов от содержания ортофосфата в среде у дрожжей // Биохимия. Т. 65. С. 414–420.
- Вагабов В. М., Трилисенко Л. В., Щипанова И. Н., Сибельдина Л. А., Кулаев И. С. (1998) Изменение длины цепи неорганических полифосфатов в зависимости от стадии роста *Saccharomyces cerevisiae* // Микробиология. Т. 67. С. 193–198.
- Галимов Э. М. (2006) Феномен жизни. Между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М: URSS.
- Кортсти Г., Апельдорн Л., Бонтинг К. Ф. С., Ван Нил Дж., Ван Вин Х. Дж. (2000) Биохимия и экология усовершенствованного биологического удаления фосфора // Биохимия. Т. 65. С. 394–405.
- Кулаев И. С. (1975) Биохимия неорганических полифосфатов. М: Изд-во МГУ.
- Кулаев И. С., Вагабов В. М., Кулаковская Т. В. (2005) Высокмолекулярные неорганические полифосфаты: биохимия, клеточная биология, биотехнология. М: Научный мир.
- Мино Т. (2000) Селекция полифосфат-аккумулирующих бактерий для усовершенствованного биологического удаления фосфата в активированных илах при технологических процессах удаления сточных вод // Биохимия. Т. 65. С. 405–414.
- Опарин А. И. (1957) Возникновение жизни на Земле. М: Изд-во АН СССР.
- Рош Р. (2000) Транспорт ионов через мембрану посредством полифосфат-поли-(□)-гидроксibuтиратных комплексов // Биохимия. Т. 65. С. 335–353.
- Рязанова Л. П., Смирнов А. В., Кулаковская Т. В., Кулаев И. С. (2007) Снижение концентрации фосфата в среде клетками *Brevibacterium casei* // Микробиология. Т. 76. С. 752–758.
- Смирнов А. В., Сузина Н. Е., Кулаковская Т. В., Кулаев И. С. (2002) Ортофосфат магния – новая форма резервирования фосфата у галофильной археи *Halobacterium salinarium* // Микробиология. Т. 71. С. 786–793.
- Arrhenius G., Sales B., Mojzsis S., Lee T. (1997) Entropy and charge in molecular evolution: the case of phosphate // J. Theor. Biol. Vol. 187. P. 503–522.
- Baltscheggsky H. (1997) Major «Anastrophes» in the origin and early evolution of biological energy conversion // J. Theor. Biol. Vol. 187. P. 495–501.
- Beck A., Orgel L. E. (1965) The formation of condensed phosphate in aqueous solution // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. Vol. 54. P. 664–669.
- Cavalier-Smith T. (2001) Obcells as proto-organisms: membrane heredity, lithophosphorylation, and the origins of the genetic code, the first cells, and photosynthesis // J. Mol. Evol. Vol. 53. P. 555–595.
- De Graaf R. M., Schwartz A. W. (2000) Reduction and activation of phosphate on the primitive earth // Orig. Life Evol. Biosph. Vol. 30. P. 405–410.
- Kornberg A. (1995) Inorganic polyphosphate: toward making a forgotten polymer unforgettable // J. Bacteriol. Vol. 177. P. 491–496.
- Kulaev I. S., Vagabov V. M. (1983) Polyphosphate metabolism in microorganisms // Adv. Microbiol. Physiol. Vol. 24. P. 83–171.
- Kulaev I., Vagabov V., Kulakovskaya T. (1999) New aspects of polyphosphate metabolism and function // J. Biosci. Bioeng. Vol. 88. P. 111–129.
- Lohmann R., Orgel L. E. (1968) Prebiotic synthesis: phosphorylation in aqueous solution // Science. Vol. 161. P. 64–66.
- Lowenstein J. M. (1958) Transphosphorylations catalysed by bivalent metal ions // J. Biochem. Vol. 70. P. 222–231.
- Miller S. L., Parris M. (1964) Synthesis of pyrophosphate under primitive earth conditions // Nature. Vol. 204. P. 1248–1249.
- Miller S. L. (1986) Current status of the prebiotic synthesis of small molecules // Chem. Scr. Vol. 26 B. P. 5–11.
- Oro J., Miller S. L., Lazcano A. (1990) The origin and early evolution of life on Earth // Ann. Rev. Earth Planet. Sci. Vol. 18. P. 317–356.
- Osterberg R., Orgel L. E. (1972) Polyphosphate and trimetaphosphate formation under potentially prebiotic conditions // J. Mol. Evolution. Vol. 1. P. 241–252.
- Smirnov A., Suzina N., Chudinova N. et al. (2005) Formation of insoluble phosphate during growth of the archae *Halorubrum distributum* and *Halobacterium salinarium* and the bacterium *Brevibacterium antiquum* // FEMS Microbiol. Ecol. Vol. 52. P. 129–137.

РОЛЬ УДАРНЫХ ПРОЦЕССОВ В АБИОГЕННОМ СИНТЕЗЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НА РАННИХ ЭТАПАХ ФОРМИРОВАНИЯ ЗЕМЛИ

М. В. Герасимов, Э. Н. Сафонова

Институт космических исследований РАН
mgerasim@mx.iki.rssi.ru

На основании экспериментов показано, что синтез органических соединений достаточно высокой сложности в условиях испаренного парогазового облака является регулярным механизмом при высокоскоростных ударах силикатных тел. Этот синтез происходит при любых внешних условиях среды из углерода, водорода и других элементов сталкивающихся тел, неважно, были ли они в исходном веществе в органической или неорганической форме. В истории Земли органические соединения присутствовали с самых ранних этапов, так как формировались вместе с ростом планеты.

Абиогенный синтез органических соединений (ОС) на ранней Земле является важной частью проблемы предбиологической эволюции в целом. Начиная с пионерских работ С. Л. Миллера (*Miller*, 1955) и Г. Юри (*Urey*, 1952), синтезам ОС различной сложности в условиях, моделирующих атмосферу ранней Земли, было посвящено значительное число исследований. Сумма накопленных экспериментальных данных позволяет утверждать, что ОС различной сложности регулярно образуются в восстановительных условиях при достаточно мощных энергетических воздействиях (электрические разряды, ударные волны, ионизирующее излучение и т. д.). При этом в окислительных условиях существенного синтеза ОС не наблюдалось. Это обстоятельство способствовало укреплению взгляда о необходимости существования восстановительной атмосферы в ранней истории Земли, которая способствовала синтезу ОС и раннему развитию жизни. Химический состав ранней атмосферы фактически неизвестен. Из-за этого приходится с осторожностью относиться к интерпретации результатов экспериментов, так как газы, которые были использованы в них, могли не соответствовать составу ранней атмосферы Земли. На это важное обстоятельство впервые обратил внимание П. Г. Абельсон (*Abelson*, 1966). Таким образом, вопрос о поиске на ранней Земле реальных процессов, приводивших к образованию и накоплению ОС, не потерял актуальности.

Рассмотрение условий формирования Земли высвечивает особую роль высокоскоростных ударов ме-

теоритных тел. Аккумуляция крупных тел (планетезималей) в растущий зародыш планеты является одним из непреложных механизмов формирования Земли (*Сафронов*, 1969, *Wetherill*, 1975). Такие события проходили в виде высокоскоростных ударов на всех этапах ее роста. Скорость падения планетезималей на поверхность растущей планеты не менее скорости убегания, и, следовательно, на заключительных этапах формирования Земли планетезимали падали со скоростями более 12 км/с. При столкновении тел с такими скоростями происходит испарение ~ 30 % массы вещества планетезимали и примерно такого же количества вещества поверхности планеты (*Меллош*, 1994, *O'Keef*, *Ahrens*, 1977). Ударное испарение силикатного вещества при столкновении со скоростями – 10–15 км/с происходит при температурах 4000–5000 К и давлениях ~ 10–1000 бар (*Бобровский и др.*, 1974). Высокотемпературные процессы в плотном парогазовом облаке, образующемся при ударе, могут приводить к глубокой химической трансформации вещества. С одной стороны, воздействие высоких температур в облаке пара способствует диссоциационным процессам с распадом вещества до атомарного состояния, а с другой, высокая плотность пара способствует синтезу новых соединений. В том числе может происходить образование ОС. Выделяющиеся газы принимали участие в формировании ранней атмосферы Земли (*Флоренский*, 1965; *Герасимов*, *Мухин*, 1979; *Lange*, *Ahrens*, 1982). Химический состав и плотность импактно-генерированной атмосферы имеет ключевое значение как для геохимии ранней Земли, так и для предбиологической эволюции.

Ранее была исследована остаточная газовая смесь, формирующаяся в модельных ударно-испарительных процессах с участием разнообразных пород, мине-

Исследования проведены при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 18, а также РФФИ (проект № 07-05-01054). Авторы выражают благодарность Н. И. Ильяхиной за помощь в проведении экспериментов и Ю. П. Дикову за проведение РФЭС анализов.

ралов и метеоритов (Герасимов и др., 1984). Она содержит как окисленные, так и восстановленные компоненты: CO, CO₂, H₂, O₂, H₂O, N₂, SO₂, H₂S, COS, CS₂, углеводороды от C1 до C6, HCN, CH₃CHO. Состав газовой смеси качественно аналогичен для всех образцов, а количество формирующихся газовых компонентов пропорционально общему количеству соответствующих летучих элементов в исходном образце (Gerashimov, 2002). Это свидетельствует об универсальности механизма формирования газовой фазы при ударно-испарительных процессах и, в том числе, о синтезе легких ОС в ударном процессе. Углеводороды, идентифицированные в сформированных газах, – набор высокорекреационноспособных органических соединений, способных к разнообразным дальнейшим превращениям: среди них алканы – метан и этан; алкены – этилен, пропилен и бутен; бутадиен; соединения с тройной связью – ацетилен, метилацетилен, диацетилен, 1-бутен-3-ин; бензол (рис. 1).

Полученные данные дают представление о возможном химическом составе газов, участвовавших в образовании атмосферы ранней Земли.

Помимо газообразных ОС (C1–C6) при высокотемпературном ударном испарении различных модельных образцов, по-видимому, образуются и более

тяжелые, в том числе ароматические, углеводороды, а также высокомолекулярные соединения, оседающие вместе с конденсатом. Нельзя исключить и синтез ОС, содержащих гетероатомы (O, N, S) и, следовательно, функциональные группы.

Химические превращения соединений углерода в ударно-испаренном облаке разнообразны и зависят от распределения давления, температуры и элементного состава в нём. Это могут быть: гидрирование керогеноподобного вещества мишеней; пиролиз, крекинг и дегидрирование как углеродистых соединений пород, так и первично образованных углеводородов и др.; полимеризация образующихся непредельных углеводородов; ароматизация и карбонизация с образованием углеродистых веществ с незначительным количеством водорода; реакции типа Фишера-Тропша (Zolotov, Shock, 2000), диеновый синтез; синтезы с участием привнесенных газов атмосферы и т. д. На поверхности частиц конденсата возможны каталитические реакции.

Концентрация газообразных углеводородов уменьшалась в экспериментах с их усложнением. Вопрос о степени возможного усложнения ОС при ударных процессах остается открытым и представляет большой научный интерес, так как удары метеоритов являются одним из самых ранних факторов абиогенного синтеза ОС на примитивной Земле. Условия в ударно-испаренном облаке имеют как позитивные для синтеза органики факторы (развитая для гетерогенного катализа поверхность конденсированных силикатных частиц, быстрый переход из горячей зоны в холодную, присутствие в газовой фазе восстановленных компонентов – H₂, CO, CH₄, HCN и др.), так и отрицательные (сверхвысокие температуры, большая концентрация свободного кислорода из-за диссоциации петрогенных окислов и др.). Возможность синтеза органики определяется конкуренцией указанных факторов.

В настоящей работе было сосредоточено внимание на образовании нелетучих ОС с числом углеродных атомов больше 6. Также предметом исследования был синтез ОС в различных газовых средах: окислительных – воздух; нейтральных – He; N₂, CO₂, CO₂ + H₂O, He + H₂O; а также в восстановительных – CH₄ и CH₄ + N₂. Мишенями служили породы, минералы и специально приготовленные образцы.

Описание эксперимента

Обязательным условием для оценки образования органических веществ в условиях модельного высокоскоростного ударного испарения является использование изначально стерильных в отношении органики исходных веществ, проведение эксперимента в тщательно очищенной и закрытой для загрязнений системе и исключение попадания органи-

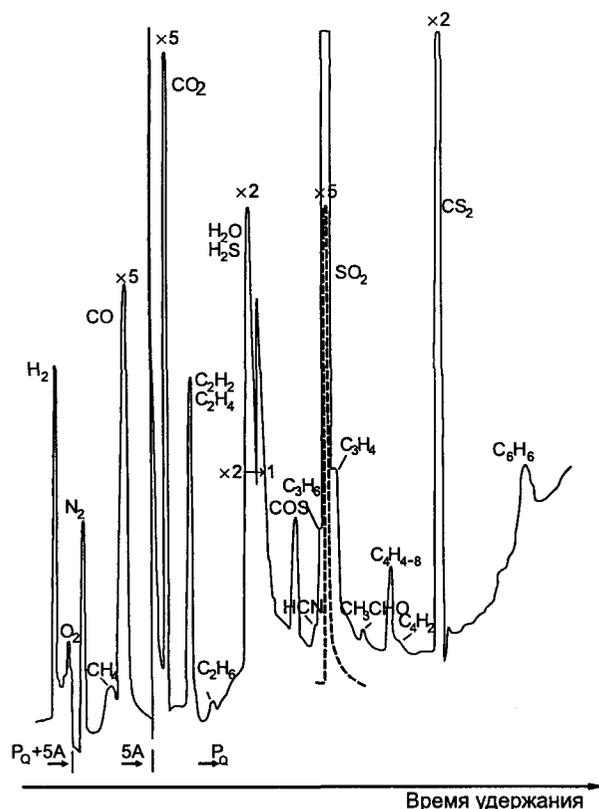


Рис. 1. Пример хроматограммы газов, образовавшихся в модельном испарительном эксперименте с обыкновенным хондритом Царев. Значок $\times N$ указывает на закругление чувствительности самописца в N раз. Источник: Gerashimov, 2002

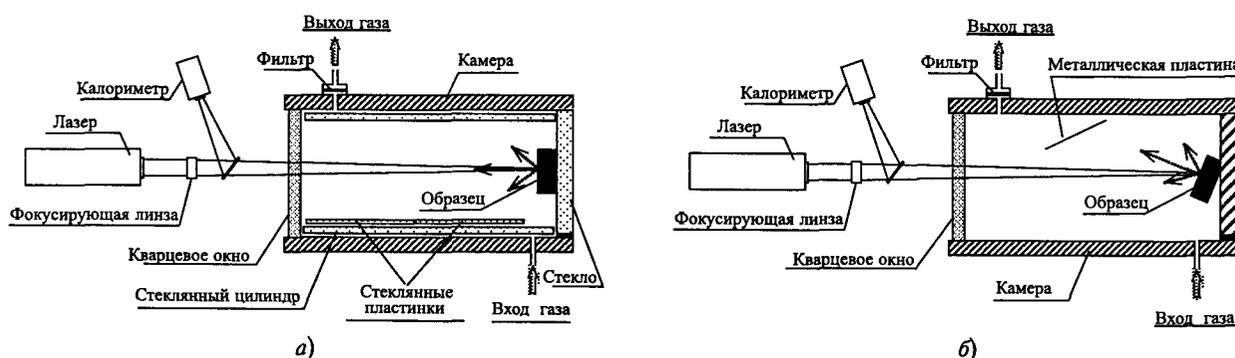


Рис. 2. Схема экспериментальной установки

ки во время анализа. Возможное присутствие следовых количеств органических веществ в системе обнаруживается контрольными опытами. При выполнении условий начальной стерильности органические вещества могут быть только продуктами синтеза. Источником углерода и водорода для синтеза органики должны быть эти элементы изначально в неорганической форме.

В течение последних лет была отработана методика использования мощного лазерного импульса для моделирования химии ударно-испарительных процессов (Gerasimov et al., 1999). Сравнительный анализ продуктов испарения, полученных в ударных экспериментах на двухступенчатой легкогазовой пушке и при лазерном моделировании, показал их высокую идентичность и правомерность такого моделирования (Gerasimov et al., 2002).

Образец (мишень) помещали в герметичную камеру, имеющую оптическое кварцевое стекло для фокусировки на образец мощного лазерного импульсного излучения (неодимовый лазер с длиной волны 1,06 мкм; энергия импульса ~ 700 Дж; длительность импульса $\sim 10^{-3}$ с; плотность потока энергии $\sim 10^6$ – 10^7 Вт/см²). В зависимости от метода анализа камера использовалась в двух модификациях (рис. 2 а, б).

Если продукты испарения собирают для последующей экстракции органическими растворителями, то (рис. 2 а) внутри герметичной камеры из нержавеющей стали создавали внутреннюю стеклянную полость из переднего кварцевого окна и задней стеклянной стенки, а также внутреннего стеклянного цилиндра. В эту полость размещали стеклянные пластинки размером $2,5 \times 6$ см, на которые осаждали продукты испарения. На каждой пластинке (по 6 в опыте) оседало до 1,5–2 мг конденсата. В случае прямого анализа конденсата его высаживали на металлические (никелевые и медные) пластинки (рис. 2 б), расположенные на расстоянии ~ 7 см от образца на пути разлета облака пара. Камеру заполняли газом заданного состава путём его продувки через входной и выходной штуцеры. Давление газа в камере во всех экспериментах соответствовало атмосферному.

Использованные методы анализа микроколичеств образующихся ОС должны были дополнять друг дру-

га. Метод экстракции органическими растворителями с последующим хроматомасс-спектрометрическим (ХМС) анализом продуктов давал подробную информацию об образующихся индивидуальных веществах. При этом общий анализ синтезированных ОС был не полным из-за невозможности экстракции сильно полимеризованных соединений. В качестве прямого метода анализа ОС в конденсате использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Метод РФЭС позволял анализировать весь углерод поверхности пленки и путем деконволюции спектральной линии определять концентрацию углерода в тех или иных состояниях. Метод не требовал какой-либо подготовки осаждённого на металлические подложки конденсата, что, как предполагалось, оберегает его от неизбежных загрязнений в случае подготовки пробы. Спектры РФЭС давали лишь общую характеристику соединений углерода и не позволяли анализировать отдельные компоненты, как при анализе методом ХМС.

В качестве источника неорганических углерода, водорода и в некоторых случаях азота в модельных экспериментах использовали два подхода. В одном случае эти элементы поступали в систему в составе газов (например, CO₂, H₂O, N₂, CH₄), заполняющих камеру. В процессе разлета продуктов испарения силикатного образца эти газы примешивались в облако пара и участвовали в химических процессах. В другом случае изготавливался составной образец, в котором к мелкоизмельченному образцу силиката добавляли некоторое количество солей, содержащих нужные элементы (например, MgCO₃·Mg(OH)₂, NH₄NO₃ и др.). В качестве силикатов использовали либо перидотит, либо авгит. Сами силикаты не являются стерильными в отношении углерода, но концентрация углерода в них составляла $\sim 0,1$ вес. %, что было существенно ниже нескольких процентов углерода, добавляемого в солях.

Результаты экспериментов

Здесь мы приводим результаты трёх серий экспериментов:

- 1) модельное испарение образцов перидотита в восстановительной атмосфере;
- 2) исследование возможности синтеза ОС при ударном испарении минералов в нейтральных и окислительных условиях;
- 3) модельное испарение в инертной атмосфере составного образца, содержащего углерод, водород и азот в форме солей.

Испарение образцов перидотита в восстановительной атмосфере

Метод экстракции с последующим ХМС анализом на приборе высокого разрешения позволил нам надежно регистрировать индивидуальные углеводороды в продуктах синтеза только при испарении в восстановительной атмосфере чистого метана. Так,

испарение перидотита и авгита позволяет получать до 10 мг конденсата черного цвета, в экстракте которого хроматографически чистым бензолом обнаруживается до 10 индивидуальных, главным образом полициклических, углеводородов (рис. 3). Обнаруженные соединения были идентифицированы по библиотечным данным.

Были обнаружены (в скобках указано относительное соотношение полученных углеводородов, по площадям хроматографических пиков, нормированных по минимальному пику флуорантена):

- нафталин и/или азулен (7058);
- аценафтилен (12164);
- аценафтен и/или дифенил (260);
- антрацен и/или фенантрен (6,5);
- флуорантен и/или дифенилацетилен (1);
- пирен (2,3).

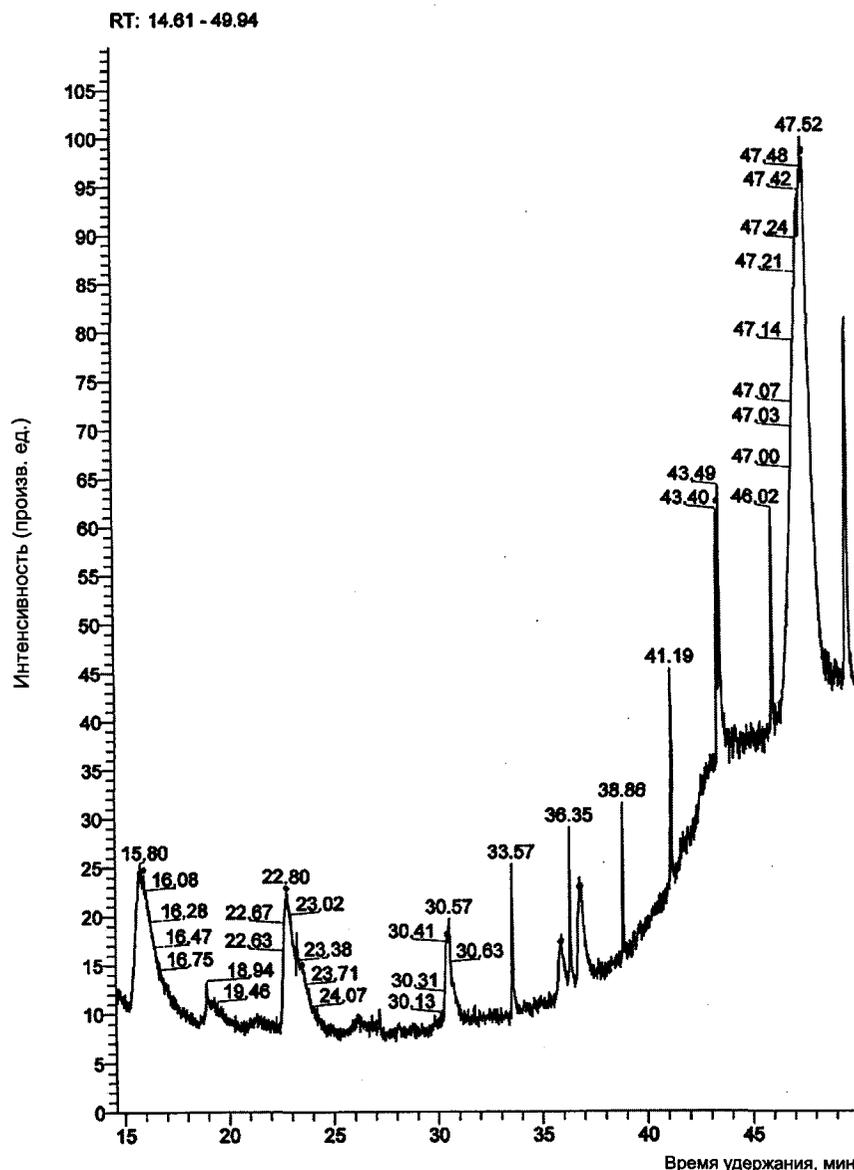


Рис. 3. Пример участка хроматограммы экстракта из конденсата, полученного при испарении перидотита в атмосфере чистого метана

В некоторых опытах наблюдалось образование *o*- и *p*-ксилолов и метилнафталина.

Экстракция ОС в опытах с нейтральной и инертной атмосферой не была столь эффективной, так как конденсат, имеющий развитую активную поверхность, по-видимому, способен удерживать существенное количество получающейся в эксперименте органики, особенно когда количества образующихся ОС минимальны. Уже при разбавлении метана азотом ($\text{CH}_4 : \text{N}_2 = 1 : 9$) в экстракте был в заметных количествах обнаружен только нафталин. Кроме того, однозначной интерпретации в случае следовых количеств мешает наличие фона колонки.

Испарение минералов в нейтральных и окислительных условиях

Для исследования органического вещества, образующегося в нейтральных условиях, больше подходит метод РФЭС, оперирующий энергетическими характеристиками углеродных связей С–Н и С–С, а также и других межатомных связей. Анализ состояний углерода проводили по линии 1s . Однако метод РФЭС позволяет анализировать только поверхностный слой, эквивалентный мощности ~ 5 нм консолидированного силикатного вещества. Для анализа всей глубины конденсата применяют послойный анализ. Сначала анализируют поверхностный слой, после этого последовательно стравливают ионами аргона по ~ 10 – 20 нм и выполняют анализы вновь открытых поверхностей. Такой методикой анализируют всю толщу конденсатной пленки до появления значимого сигнала поверхности подложки. Метод обеспечивает достаточно чистый анализ конденсата, так как не требует какой-либо подготовки образца. Тем не менее полной чистоты и в этом случае достичь не удается. На поверхности образца конденсата

наблюдалось регулярное увеличение концентрации углерода, что связано с контаминацией из вакуумной системы при форвакуумной откачке. Однако этот углерод носил регулярный характер и резко убывал при последующих травлениях пленки конденсата ионами аргона, что позволяло выделять его при анализе.

В одном случае сравнивали профили концентраций органического углерода (углерод в форме С–Н по спектрам РФЭС) в пленках конденсатов, полученных при испарении авгита и оливина (рис. 4 а, б) в атмосфере, содержащей углерод и водород ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), с профилями, полученными при испарении этих образцов в атмосфере, содержащей либо только углерод (CO_2), либо только водород ($\text{H}_2\text{O} + \text{He}$). Во втором случае сравнивали профили концентраций органического углерода в пленках конденсатов, полученных при испарении составных образцов [$\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс) = $1 : 2 : 1$] и [$\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{CaSO}_4$ (ангидрит) = $1 : 2 : 1$]. Этот эксперимент проводили в атмосфере воздуха, т. е. в окислительных условиях. Образец с гипсом имел в своем составе и углерод, и водород, а образец с ангидритом – только углерод. Результаты представлены на рис. 4 в. Во всех рассмотренных примерах заметное образование органического вещества (по С–Н связи) происходило в тех случаях, когда система содержала и углерод, и водород. В отсутствие одного из этих элементов наблюдались лишь следовые количества углерода, имеющего С–Н связь. Присутствие органического вещества практически по всей глубине конденсированного вещества обнаруживается достаточно четко. Обращает на себя внимание воспроизводимость профилей следов органического углерода в экспериментах, когда в атмосфере отсутствовал один из значимых элементов (С или Н в виде углекислого газа или паров воды), как в случае оливина, так и авгита (рис. 4 а, б). Этот результат показывает

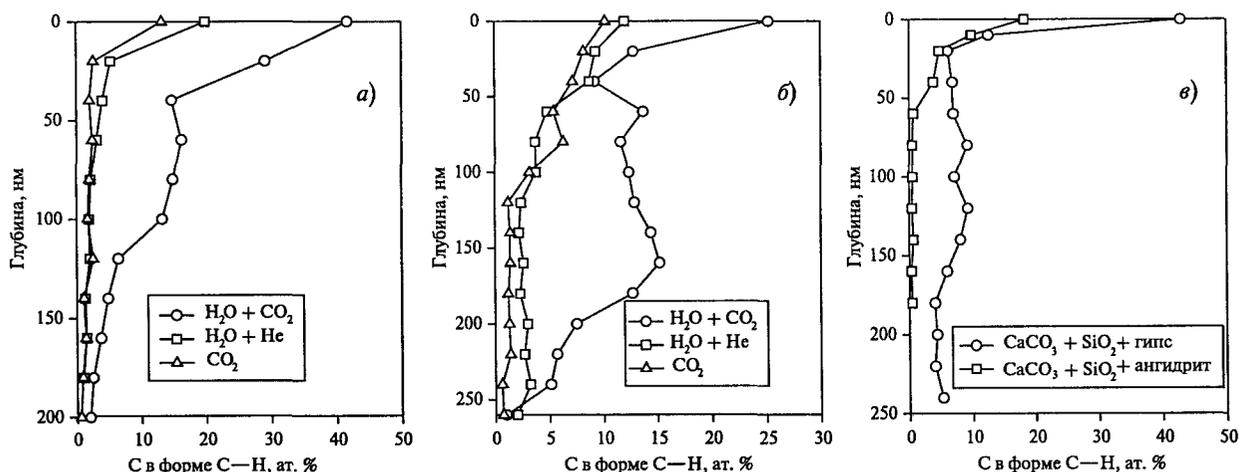


Рис. 4. Профили концентраций органического вещества (углерода в форме С–Н связи) по глубине пленок конденсата, полученных при модельном испарении: а) оливина и б) авгита в различных газовых средах; в) составных образцов [$\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{гипс/ангидрит}$] в воздухе

устойчивую незначительную контаминацию пленки конденсата при проведении эксперимента, которую можно рассматривать как фоновый уровень.

Испарение составного образца в инертной атмосфере

Для данной серии опытов был подготовлен специальный образец, содержащий азот. Он состоял из механической смеси тонкоизмельченных перидотита (89 %), основного карбоната магния (10 %) и нитрата аммония (~ 1 %). Таким образом, углерод, водород и азот в исходных соединениях были в неорганической форме. Испарение шло в атмосфере гелия при атмосферном давлении. Необходимость использования образца с высокими концентрациями С, Н и N была продиктована невысокой чувствительностью метода РФЭС (> 0,1 %).

РФЭС-анализ соединений, содержащих углерод, выполняли по линии C1s углерода. Проводилась деконволюция линии на составляющие, и каждая компонента оценивалась по стандартным энергиям библиотеки данных. Такая интерпретация могла дать лишь общую характеристику класса соединений, соответствующих компоненте линии, так как отдельные соединения данного класса имеют близкие энергетические значения и не могут быть отождествлены. Более основательный анализ библиотечных данных вместе с оценкой вероятности появления тех или иных органических соединений позволил несколько сузить рамки интерпретации.

Данные РФЭС анализа органических продуктов, синтезированных в модельном эксперименте, приведены в табл. 1.

Комментарии к таблице:

Энергия связи 286,0–286,3 eV характерна для спектров большого числа насыщенных цепочечных полимеров линейной и разветвленной структуры. К ним относится, в частности, полиэтилен (С, Н), а также полимеры, элементарное звено которых включает группу простого или сложного эфира (С, Н, О), амидную группу (С, Н, О, N) и некоторые другие.

Энергия связи 288,0–288,3 eV соответствует структуре полиоксиметилена, который, возможно, играл заметную роль в предбиологической эволюции. Такая же энергия связи у экзотического трихина – (СО)₆ и полимера амида акриловой кислоты.

Энергия связи 286,6–286,8 eV характерна для связей в производных гликолевой кислоты, ее полимера и простого эфира, а также других алифатических полимеров до C5, включающие сложноэфирную группу.

Энергия связи 289,2 eV характеризует те же полимерные структуры, что и в предыдущем случае.

Энергия связи 285,5 eV характерна для линейных и разветвленных алифатических С, Н полимеров, а также ароматических систем, содержащих азот: пиридин, дибензпирол, пиридилбензол или фенилпиридин. Присутствует в спектрах полимеров цианида метакриловой кислоты и амида акриловой кислоты.

Таблица 1

Результаты деконволюции линии C1s при послойном РФЭС анализе пленки конденсата из эксперимента с образцом состава:
[перидотит (89 %) + MgCO₃·Mg(OH)₂ (10 %) + NH₄NO₃ (1 %)]

Глубина слоя, Å	Положение максимума компонента линии C1s, eV	Вещество	Концентрация, ат. %
Поверхность	284,4	C ⁰	6,2
	286,1	(–(CH ₂) ₄ O–) _n	2,1
	288,2	(–CH ₂ O–) _n и/или (CO) ₆	2,8
50	284,4	C ⁰	1,2
	285,5	(–CH ₂ C(CH ₃)(CN)–) _n	3,8
	286,8	(–CH ₂ C(O)O–) _n	0,8
100	284,4	C ⁰	2,4
	286,0	(–C ₆ H ₂ (CH ₃) ₂ O–) _n	0,9
	287,9	(–C ₆ H ₅ C(O)O–) _n	0,2
150	284,4	C ⁰	1,8
	286,8	(–CH ₂ C(O)O–) _n	0,6
250	284,7	C ⁰	2,1
	287,5	(–CH ₂ CH(C(O)NH ₂)–) _n	1,0
350	284,5	C ⁰	0,9
	286,0	(–(CH ₂) ₄ O–) _n	0,2
	287,7	(–CH ₂ C(O)–) _n	0,1
450	284,6	C ⁰	1,6
	286,6	(–CH ₂ C(O)O–) _n	0,5

Энергия связи 287,5–287,9 eV характерна для спектров полимера амида акриловой кислоты, полианилина ($-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-$)_n, полимера ($-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-$)_n.

Обсуждение и выводы

Эксперименты подтверждают возможность синтеза достаточно сложных, нелетучих ОС в ударно-испарительных процессах в восстановительных, нейтральных и окислительных условиях. Синтез ОС в модельных экспериментах подтверждается существенно более высокими их концентрациями (до нескольких атомных процентов по углероду) в образованных продуктах испарения, чем это может быть обусловлено возможными незначительными загрязнениями (например, ОС исходных силикатов). Такие количества ОС могли быть образованы только за счет вовлеченных неорганических соединений углерода и водорода.

ОС, выявленные в экспериментах с экстракцией и ХМС анализом, имели до 16 углеродных атомов. РФЭС анализ конденсированного вещества указывает на образование полимеров и более высокого порядка. По данным РФЭС анализа можно утверждать, что в результате высокотемпературного преобразования исходных соединений углерода существенная его часть переходит в элементарный углерод. Среди образующихся ОС преобладают высокомолекулярные, имеющие разнообразную структуру. Есть основания считать, что практически все эти соединения содержат кислород в виде групп простых и сложных эфиров и некоторых других. Азот, введенный в исходную смесь, по-видимому, принимает активное участие в преобразованиях. В продуктах реакций обнаруживаются соединения, содержащие как восстановленные, так и окисленные азотсодержащие группы. Большая часть азота возвращается переокислением в NH_4NO_3 . Малые количества собираемых продуктов испарения не позволили выявить в чистом виде аминокислоты. Не вызывает сомнений, что их образование возможно в рассматриваемых условиях, и их обнаружение должно стать предметом дальнейшей работы.

Профиль концентрации углерода внутри пленки конденсата (рис. 4) несет важную информацию об условиях синтеза ОС. Время расширения облака пара от образца до металлической пластины (рис. 2 б), на который высаживали конденсат, составляло $\sim 10^{-5}$ с, а общая длительность импульса $\sim 10^{-3}$ с. Фактически происходило последовательное высаживание конденсата на пластину в процессе испарения. При этом конденсат на определенной глубине соответствует определенному времени процесса. Глубинные слои конденсата соответствуют началу процесса испарения, когда температура испарения наибольшая в соответствии с профилем интенсивности импульса, а поверхностные слои конденсата формируются

при окончании действия импульса при пониженных температурах. Температура формирования конденсата падает как при изменении температуры испарения образца, так и в процессе расширения облака до пластины и примешивания газов окружающей атмосферы, поэтому не представляется возможным определить эффективные условия синтеза ОС в каждом конкретном слое конденсата. Тем не менее видно, что понижение температуры способствует повышению эффективности синтеза. Наличие органического углерода практически по всей толщине пленки конденсата свидетельствует о том, что синтез ОС происходит внутри облака.

Особенностью химических условий при ударном испарении силикатов является значительная концентрация молекулярного и атомарного кислорода в облаке пара, который образуется при терморазложении петрогенных окислов (Герасимов и др., 1984). Оценки показывают, что его концентрация может составлять до трети состава облака пара (Герасимов, 2001). Процесс термодиссоциации кислородсодержащих соединений обеспечивает появление в паре восстановленных продуктов (Яковлев и др., 1992), способствующих синтезу новых соединений, в том числе и кислородсодержащих ОС. В процессе расширения облака и его остывания кислород практически полностью расходуется на образование новых окислов, но некоторая его часть может оставаться в свободном состоянии в остаточной газовой фазе. При этом остаточная газовая фаза не является в чистом виде окислительной средой, так как в ней наряду с кислородом и предельными окислами поливалентных элементов в заметном количестве присутствуют и их восстановленные формы (например, H_2O и H_2 , CO_2 и CH_4 и др.). Такая среда является сильно неравновесной для нормальных условий. При том, что в восстановительных условиях внешней среды синтез ОС в экспериментах проходил более эффективно, синтез ОС в нейтральных и окислительных условиях проходил практически также достаточно эффективно из-за неравновесных внутренних условий в облаке пара.

Термодинамическая оценка равновесных концентраций углеводородов в облаке пара при оцененной там концентрации свободного кислорода дает относительную концентрацию $\sim 10^{-15}$ для CH_4 и $\sim 10^{-30}$ уже для молекулы C_2H_6 (Герасимов, 1999), что фактически запрещает синтез сколько-либо сложных ОС. Однако сумма легких ОС в остаточных газах составляла $\sim 10\%$ от суммы $\text{CO} + \text{CO}_2$ (Герасимов, 2002), а убывание концентрации ОС с их усложнением не было столь стремительным ($\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6 \leq 10$), как в расчете. На наш взгляд существенную роль в синтезе ОС в условиях ударно-испаренного облака пара играет гетерогенный катализ на поверхности конденсированных силикатных частиц. Силикатная составляющая доминирует при ударном испарении метеоритного вещества, и ее динамика определяет

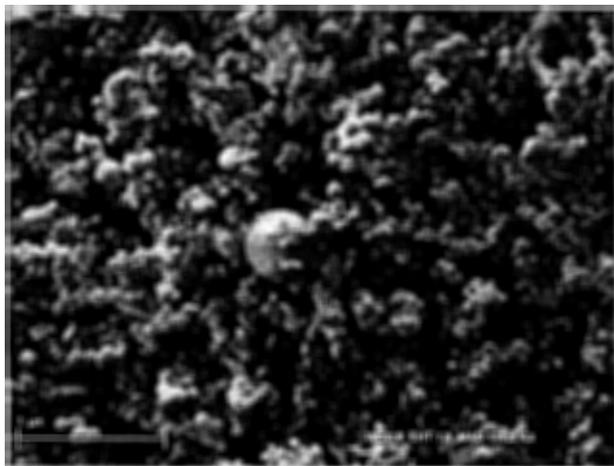


Рис. 5. Микрофотография пленки конденсата из эксперимента с СМ хондритом Murchison, полученная на сканирующем электронном микроскопе. Видны конденсированные силикатные частицы, сформированные в облаке пара. Крупная частица в центре – сферула распыленного расплава

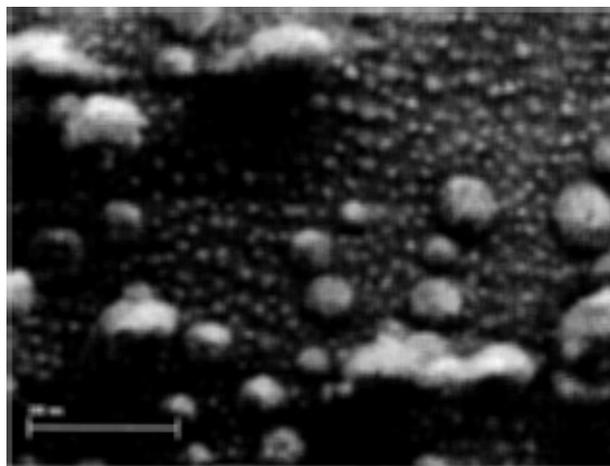


Рис. 6. Микрофотография наночастиц металлического железа (светлые частицы) на поверхности сферулы расплава из эксперимента с СМ хондритом Murchison. На поверхности сферулы в поле зрения также видно несколько частиц конденсата, на которых также можно различить наночастицы металлического железа

условия в облаке. Анализ ударного механизма показывает, что практически во всем диапазоне планетологически значимых скоростей соударения мы имеем дело с частичным испарением силикатного вещества, а расширение облака идет по конденсационному закону (Gerasimov, 1999). Это означает, что все молекулы в облаке постоянно взаимодействуют с конденсированными частицами. Такие частицы имеют размеры 10–100 нм (см. рис. 5) и, следовательно, развитую поверхность. Дополнительным фактором, способствующим катализу ОС, является присутствие на поверхности частиц восстановленного железа и других сидерофильных элементов размером ~ 10 нм (см. рис. 6), которые образуются в результате процесса термовосстановления из петрогенных окислов (Яковлев и др., 1992, 2009).

По-видимому, полимеризация на поверхности таких частиц с образованием керогеноподобных пленок на них обеспечивает устойчивость ОС в условиях ударно-образованного парогазового облака. На то, что поверхность частиц конденсата является местом концентрации ОС, косвенно указывает слишком высокая концентрация углерода в РФЭС анализах. Так как сигнал в РФЭС анализе формируется из ~ 5 нм поверхности анализируемого объекта, слой ОС на поверхности вносит существенный вклад в общий баланс элементов. Следует отметить также данные ударного эксперимента с алюминиевым ударником по доломитовой мишени (Rietmeijer et al., 1999), в котором были обнаружены тонкие, ~ 1,5 нм, углеродные пленки на поверхности пузырьков расплава размером ~ 50 нм и пленки аморфного углерода на поверхности сферул MgO и CaO. По-видимому, результаты наших модельных и ударных экспериментов свидетельствуют об универсальности механизма формирования сложных ОС в ударно-испарительных процессах.

Синтез ОС достаточно высокой сложности в условиях испаренного парогазового облака является регулярным механизмом при высокоскоростных ударах силикатных тел. Этот синтез происходит из углерода, водорода и других элементов, неважно, были ли они в исходном веществе в органической или неорганической форме. Синтез ОС происходит в любых внешних условиях среды, хотя восстановительные условия среды повышают эффективность их формирования. В период аккумуляции Земли ударные процессы при падении планетезималей были одним из самых ранних факторов, наряду с ионизирующим космическим излучением, обеспечивавшим синтез ОС. Можно утверждать, что в истории Земли ОС формировались вместе с ее ростом с самых ранних этапов. Трудно ожидать, чтобы ударные процессы могли производить биомолекулы, но, без сомнения, они синтезируют набор достаточно сложных высокореакционноспособных органических соединений, способных к разнообразным дальнейшим превращениям, которые являются важными кирпичиками для эволюционного развития жизни.

Литература

- Бобровский С. В., Гоголев В. М., Замышляев Б. В., Ложкина В. П. (1974) Скорость откола в твердой среде при действии сильной ударной волны // Физика горения и взрыва. № 6. С. 891–898.
- Герасимов М. В., Мухин Л. М. (1979) О механизме образования атмосфер Земли и планет земной группы на стадии их аккреции // Письма в АЖ. Т. 5. № 8. С. 411–414.
- Герасимов М. В., Мухин Л. М., Нусинов М. Д. (1984) Исследование химического состава газовой фазы, образующейся при воздействии импульсного лазерного из-

- лучения на некоторые породы и минералы // Доклады Академии наук СССР. Т. 275. № 3. С. 646–650.
- Герасимов М. В., Мухин Л. М., Сафонова Э. Н. (1991) Образование органического вещества при интенсивном испарении метеоритов и горных пород // Известия Академии наук СССР. Сер. геологическая. № 4. С. 119–126.
- Мелюш Г. (1994) Образование ударных кратеров: геологический процесс. М.: Мир. 336 с.
- Сафронов В. С. (1969) Эволюция допланетного облака и образование Земли и планет. М.: Наука. 244 с.
- Флоренский К. П. (1965) О начальном этапе дифференциации вещества Земли // Геохимия. № 8. С. 909–917.
- Яковлев О. И., Диков Ю. П., Герасимов М. В. (1992) Проблемы окисления и восстановления в ударном процессе // Геохимия. № 12. С. 1359–1370.
- Яковлев О. И., Диков Ю. П., Герасимов М. В. (2009) Эффект реакции диспропорционирования двухвалентного железа при ударно-испарительных процессах // Геохимия. № 2 (в печати).
- Abelson P. H. (1966) Chemical event on the primitive Earth // Proc. Nat. Acad. Sci. Vol. 53. № 8. P. 1365–1372.
- Gerasimov M. V. (2002) Toxins produced by meteorite impacts and their possible role in a biotic mass extinction // С. Koeberl, K. G. MacLeod (eds.) Catastrophic Events and Mass Extinctions: Impacts and Beyond. Boulder, Colorado. Geological Society of America Paper № 356. P. 705–716.
- Gerasimov M. V., Dikov Yu. P., Yakovlev O. I., Wlotzka F. (2002) Experimental investigation of the role of water in impact vaporization chemistry // Deep-See Research II. Vol. 49. P. 995–1009.
- Gerasimov M. V., Ivanov B. A., Yakovlev O. I., Dikov Yu. P. (1999) Physics and Chemistry of Impacts // P. Ehrenfreund, K. Krafft, H. Kochan, V. Pirronello (eds.) Laboratory Astrophysics and Space Research, Astrophysics and Space Science Library. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. Vol. 236. P. 279–330.
- Lange M. A., Ahrens T. J. (1982) The evolution of an impact generated atmosphere // Icarus. Vol. 51. № 1. P. 96–120.
- Miller S. L. (1955) Production of some organic compounds under possible primitive Earth conditions // J. Amer. Chem. Soc. Vol. 77. № 11. P. 2351–2361.
- Mukhin L. M., Gerasimov M. V., Safonova E. N. (1989) Origin of precursors of organic molecules during evaporation of meteorites and mafic terrestrial rocks // Nature. Vol. 340. P. 46–48.
- O'Keef J. D., Ahrens T. J. (1977) Impact-induced energy partitioning, melting, and vaporization on terrestrial planets // Proc. Lunar Sci. Conf. 8th. P. 3357–3374.
- Rietmeijer F. J. M., Bunch T. E., Schultz P. H. (1999) A preliminary analytical electron microscope study of experimentally shocked dolomite with emphasis on neoformed carbon phases (abs.) // Lunar and Planetary Science XXX, Lunar and Planet. Inst. Houston, Texas. № 1051 (CD-ROM).
- Urey H. (1952) The Planets. Their origin and development. New Haven, Conn.: Yale University Press. 186 p.
- Wetherill G. W. (1975) Late heavy bombardment of the Moon and terrestrial planets // Proc. Lunar Sci. Conf. 6th. P. 1539–1561.
- Zolotov M. Yu., Shock E. L. (2000) An abiotic origin for hydrocarbons in the Allan Hills 84001 Martian meteorite through cooling of magmatic and impact-generated gases // Meteoritics and Planetary Science. Vol. 35. P. 629–638.

АБИОГЕННЫЙ СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ ОТКРЫТОГО КОСМИЧЕСКОГО ПРОСТРАНСТВА

Е. А. Кузичева, Н. Б. Гонтарева, М. Б. Симаков

*Институт цитологии РАН
exobio@mail.cytspb.rssi.ru*

Нами были изучены процессы абиогенного синтеза биологически значимых соединений, таких как олигопептиды и нуклеотиды, под действием источников энергии открытого космического пространства. Показана возможность синтеза дипептидов из отдельных аминокислот в твердом состоянии на поверхности малых тел Солнечной системы под действием потоков заряженных частиц и вакуумного ультрафиолетового излучения. Изучено влияние минеральной подложки – аналогов космической пыли – оливина и пироксена – на абиогенный синтез олигопептидов. Показано, что вторая стадия химической эволюции, а именно, полимеризация, могла протекать в подобных условиях. Кроме того, было изучено воздействие минералов (каолинит, монтмориллонит, пепел вулкана Тятя) на ход реакции абиогенного фосфорилирования нуклеозидов в твердом состоянии под действием вакуумного ультрафиолетового излучения. Среди продуктов реакции был обнаружен весь спектр возможных нуклеотидов, среди которых преобладает 5'-аденозинмонофосфат (5'AMP).

Происхождение жизни – один из основных вопросов естествознания. В настоящее время является общепринятым, что возникновению первых живых организмов предшествовал период химической эволюции, в процессе которой простейшие неорганические молекулы под действием различных факторов окружающей среды превратились в сложные комплексы органических молекул, способных к взаимодействию друг с другом и имеющих пространственную и временную организацию. Впервые гипотеза о химической эволюции материи была предложена академиком Опариным в 1924 году и получила широкое признание в научном мире. Начало экспериментальной проверки данной теории было положено классическими работами Стенли Миллера по синтезу аминокислот из смеси простейших газов, послужившими отправной точкой для огромного числа исследований по абиогенному синтезу биологически значимых соединений в опытах, моделирующих условия первобытной Земли, её атмосферу, гидросферу и литосферу.

Одним из главных направлений астробиологии является изучение процесса возникновения жизни на других планетах. Земная форма живой материи является единственной из известных доселе форм, и она, предположительно, сформировалась из единого общего предшественника. Для решения проблемы происхождения жизни необходимо определить исходный источник органики, либо сформировавшейся

в условиях Земли, либо прибывшей из космоса. Необходимо также выяснить, какие условия способствовали соединению начальных компонентов, и какие силы привели к развитию систем, способных получать энергию из окружающей среды и использовать её для создания своих копий. Очень важным является вопрос возможного обмена биологическим материалом, так как вполне возможно, что жизнь сформировалась вне Земли и впоследствии была привнесена на нашу планету с помощью космических тел.

Изучение происхождения и химической природы органических и неорганических компонентов, энергетических источников и микроокружения, существующих на различных объектах Солнечной системы, позволит составить полное представление о контексте возникновения жизни, в том числе и на нашей планете. Имея предположительный первичный источник органических компонентов и учитывая альтернативные пути формирования белков, можно говорить об их дальнейшей эволюции. В данном аспекте большую роль играют лабораторные модельные эксперименты, позволяющие изучать протекание органических процессов на разных эволюционных этапах. Процесс полимеризации простейших молекул приводит к следующей эволюционной стадии – появлению протоклетки, способной к саморепликации и эволюционированию на ранней Земле, что привело к формированию общего предшественника всех живых организмов.

Необходимо учитывать и то, что жизнь могла появиться вне Земли и впоследствии была привнесена на развивающуюся планету. При этом нужно знать,

при каких условиях появилась внеземная жизнь и как она была доставлена на Землю. Подтверждением протекающих в космическом пространстве реакций могут служить результаты анализов углистых хондритов, в которых были обнаружены аминокислоты, азотистые основания, алифатические и ароматические углеводороды и другие вещества (Cronin, Pizzarello, 1997; Cooper et al., 1992; Галимов, 2001). Важным источником органических соединений, доставленных на примитивную Землю, могли быть кометы. Согласно (Delsemme, 1992; Greenberg, 1993), пылевые частицы кометы Галлея содержат до 14 % органического углерода в массовом отношении. К этому следует добавить, что в межзвёздной среде установлено присутствие HCN и его производных, необходимых для синтеза аминокислот и азотистых оснований. Обнаружено присутствие органических кислот, сложных эфиров, нитрилов и их аминопроизводных.

Источником энергии для запуска процессов синтеза органических молекул может послужить электромагнитное излучение космического пространства, в частности, коротковолновое ультрафиолетовое излучение, являющееся наиболее эффективным из всего волнового спектра.

Изучение возможных процессов транспортировки молекул и живых организмов, а также их выживаемости, важно для понимания гипотетических современных процессов обмена биологическими материалами между Землёй и малыми телами Солнечной системы. Теоретическая оценка количества транспортируемой органической материи, изучение метеоритов, комет и частиц космической пыли и других средств доставки органики позволяет понять возможность возникновения жизни на Земле, так и дальнейшего распространения её во Вселенной.

Геологические данные неопровержимо свидетельствуют, что уже 3,5 млрд лет назад на планете существовали достаточно сложные фотоавтотрофные микроорганизмы, сходные с современными цианобактериями. Более того, изотопный анализ углерода из осадочных пород, имеющих возраст около 3,8 млрд лет, говорит о том, что и в это время протекали фотоавтотрофные биохимические процессы. С другой стороны, именно на этот период приходится конец периода интенсивной бомбардировки земной поверхности кометами и метеоритами, которая полностью исключала наличие какой-либо живой и даже просто сложной органической материи. Учитывая эти данные, можно предположить, что жизнь на Земле возникла сразу, как только геологические условия стали приемлемыми для её существования, а сам процесс проходил по геологической шкале практически мгновенно, ибо на химическую эволюцию органических соединений, которая должна была предшествовать биологической эволюции, оставалось очень мало времени.

Ряд авторов предложили вполне убедительную модель доставки на первобытную Землю сложных органических молекул астероидами, кометами, ме-

теоритами, микрометеоритами и частицами межпланетной космической пыли на последней стадии бомбардировки планеты. В связи с этим весьма актуальным является изучение абиогенных синтезов биологически значимых соединений (БЗС), в частности, нуклеотидов и олигопептидов, в ранее не исследованных условиях, приближенных к тем, что могли возникнуть на поверхности малых тел солнечной системы в процессе ранних стадий ее эволюции. Крайне важно установить влияние отдельных факторов открытого космического пространства на ход химической эволюции на поверхности этих объектов, исследовать различные ее этапы – как образование исходных мономеров БЗС (первый шаг в эволюции органических соединений), так и их олигомеризацию, которую считают следующей стадией химической эволюции. Один из основных вопросов состоит в том, чтобы установить, насколько сложными могли быть те органические вещества, которые попали на первобытную Землю из космического пространства и приняли участие сначала в химической, а затем и биологической эволюции на поверхности нашей планеты.

Известный биохимик Кристиан де Дюве сформулировал принцип неизменности основных положений химической эволюции и важности процессов, протекающих в открытом космосе: «жизнь возникла естественным химическим путём, методом прогрессивного усложнения, начиная, по-видимому, с малых молекул, таких, которые возникают в космосе в абиогенных реакциях».

Альтернативной возможному земному происхождению первых органических соединений на Земле Аррениусом и Рихтером (Arrhenius, 1908) была выдвинута так называемая гипотеза панспермии, предполагающая доставку жизни на Землю из другой звёздной системы. Последние научные открытия подтверждают правомерность данной гипотезы.

К настоящему времени хорошо известно, что отдельные классы метеоритов содержат большое количество органических молекул (Cronin et al., 1988; Pizzarello, et al., 2006), в том числе аминокислоты (Botta, Bada, 2002; Glavin et al., 2002; Glavin et al., 2006; Martins et al., 2008), производные углеводов (Cooper et al., 2001). В дополнение к таким фундаментальным блокам живой материи, как аминокислоты, в метеоритах были обнаружены гетероциклические основания нуклеиновых кислот, как пурины, так и пиримидины, в частности, гуанин, ксантин, гипоксантин, аденин и урацил (Van der Velden, Schwartz, 1977; Stocks, Schwartz, 1979; 1981). Среди других N-содержащих гетероциклов были идентифицированы хинолин, изохинолин, 2-метилхинолин, 4-метилхинолин, 2, 4, 6-триметилпиридин и более 20 различных ацилированных пиридинов и хинолинов (Stocks and Schwartz, 1982). Общее содержание всех N-гетероциклических соединений, идентифицированных в метеорите Мёрчисон, превышает 7 мкг/г. Хайятсу с сотрудниками (1975) представили доказательства

присутствия аденина, гуанина и некоторых s-триазинов в углистом хондрите класса CI Оргел (*Hayatsu et al.*, 1975). Гуанин, ксантин и, возможно, гипоксантин были идентифицированы в хондритах Ямато-74662 и Ямато-791198 (тип CII), найденных в Антарктиде (*Shimoyama et al.*, 1990). Изотопный состав органических молекул, идентифицированных в составе углистых хондритов, явно указывает на их внеземное происхождение (*Martins et al.*, 2008). Метеориты являются обломками своих родительских тел – астероидов, и содержат результаты процессов химической эволюции, которые протекали на этих телах Солнечной системы на ранних стадиях развития.

Как полагают в настоящее время, именно данный набор органических веществ мог быть доставлен на поверхность нашей первобытной планеты микрометеоритами, метеоритами и кометами (*Chyba, Sagan*, 1992). Образцы космической пыли как из верхних слоёв атмосферы (*Lowe, Brownlee*, 1993), так и из гренландского и антарктического льда (*Maurett*, 1998) свидетельствуют о том, что Земля захватывает межпланетную пыль в виде микрометеоритов. Одновременно с этим на Землю выпадает 0,03 тонн в день метеоритов более крупного размера (*Bland et al.*, 1996). Эти данные уже предполагают возможную роль метеоритов при доставке комплексной органики на раннюю Землю в период от 4,2 до 3,9 млрд лет назад, когда их поток был в 1000 раз выше (*Anders et al.*, 1989).

Учитывая вышеизложенные факты, весьма важным представляется экспериментальная проверка гипотезы о возможности твердофазного синтеза органики из молекул, встречающихся в космосе, и дальнейшего переноса вещества в пределах Солнечной системы. В частности, изучение возможного абиогенного синтеза биологически значимых соединений (БЗС) – полипептидов и нуклеотидов – в условиях открытого космоса, существовавших на поверхности малых тел Солнечной системы в период предбиологической эволюции. Радиоастрономические наблюдения в сочетании с исследованием веществ, найденных в метеоритах, показали, что межпланетная пыль может состоять из органических соединений углерода, карбида кремния, силикатов, карбонатов и некоторых других веществ. При этом вокруг минеральной частицы может располагаться оболочка, состоящая из льда с примесями органических компонентов, или оболочка из замерзших CH_4 , NH_3 , H_2O и ряда других газов (*Draine*, 2003). Изучение межзвёздного поглощения света показывает, что пылинки межзвёздной среды несферичны, их размер составляет ~0,1–1 мкм, и состоят они из тугоплавкого ядра и оболочки из летучих элементов (рис. 1).

Имеются также очень маленькие силикатные и графитовые частицы, ответственные за поглощение излучения далёкой УФ-области спектра. Мелкие частицы состоят из Fe, SiO_2 , более крупные имеют частично графитовые ядра, возможно, с примесью железа. В составе минералов космической пыли преоб-



Рис. 1. Схематическое изображение частицы межзвёздной пыли. Источник – <http://www.astronet.ru>

ладают пироксен и оливин. Ромбические и клинопироксены также входят в состав каменных метеоритов. Клинопироксены – редкие минералы; некоторые из них найдены только в метеоритах. Оливин – магнезиально-железистый силикат с формулой $(\text{MgFe})_2[\text{SiO}_4]$. Содержание Fe и Mg варьирует между двумя конечными членами: форстеритом $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ и фаялитом $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$.

Очевидно, что процессы химической эволюции идут в условиях открытого космического пространства, которое представляет собой огромный химический реактор. Задачей данного исследования было изучить влияние различных видов энергии открытого космоса на абиогенный синтез БЗС, в частности, оценить зависимость процессов синтеза олигопептидов от энергии протонов и доз облучения, а также исследовать влияние минеральной подложки на протекание реакции фосфорилирования нуклеозидов под действием вакуумного ультрафиолетового излучения – одного из основных источников энергии нашего Солнца. Оно является мощным источником излучения с длинами волн менее 200 нм и потоков заряженных частиц, в частности, протонов.

Эксперимент

Для облучения готовились тонкие плёнки путем высушивания на воздухе водных или уксуснокислых растворов исследуемых веществ. В тонких слоях содержалось эквимолярное количество либо аминокислот, либо аденозина и неорганического фосфата. При исследовании влияния подложки в пробу к исходному количеству реагентов добавляли 3 мг минерального компонента. В качестве подложки использовались следующие минералы: каолинит $(\text{Al}_2)(\text{Si}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$, монтмориллонит $(\text{M}_x(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)(\text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$ и пепел вулкана Тятя (табл. 5).

Облучение смеси аминокислот проводилось рассеянным пучком протонов. В качестве источника протонов использовался ускоритель типа У-120 Санкт-

Петербургского государственного университета. Мишень-рассеиватель была изготовлена из золота толщиной 5,8 мкм. Угол рассеяния составлял 6° . Энергия протонов, падающих на образцы, изменялась от 4 до 6,6 МэВ; интенсивность пучка не превышала величины 3×10^7 протонов/ ($\text{см}^2 \text{с}$) – во избежание тепловых эффектов воздействия на облучаемые образцы. Изменение энергии облучающих протонов производилось алюминиевыми фильтрами соответствующих толщин, накладываемых непосредственно на облучаемые образцы. Роль вторичных факторов при торможении протонов с энергией 6,6 МэВ в алюминиевой фольге не учитывалась. Определение величины потока протонов проводилось с помощью полупроводникового детектора, закрытого диафрагмой малого размера. Дозы облучения достигали величины 5×10^{11} протонов/см².

Аналоги космической пыли оливин и пироксен были получены из Минералогического музея им. Ферсмана РАН. Пироксен (Бавария, проба № 8094) представлял собой разновидность ромбического пироксена с формулой $(\text{MgFe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$, а оливин – $(\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ из ксенолита Авачинского вулкана. Спектр составов оливинов в породах Авачинского вулкана состоит от андезибазальтов до высокомагнезиальных базальтов. Пироксен, оливин и SiO_2 для исследования просеивались с помощью специальных сит для достижения однородности частиц и их максимального размера 0,2 мм.

В работе использовали аминокислоты глицин, тирозин, триптофан, фенилаланин и их производные фирмы «Serva» (ФРГ) в эквимольном количестве. Исходные навески составляли 750 мкг для глицина и 1651 мкг для фенилаланина. Количество минерала в пробах составляло 3 мг. Данное соотношение подбиралось из расчёта оптической толщины экспериментального образца, дающей полное поглощение УФ-излучения (Додонова и др., 1994). Высушивание плёнок производилось на воздухе.

После экспозиции плёнки полипептидов растворяли в воде и анализировали с помощью метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Идентификация осуществлялась на основании совпадения времён удерживания пиков на хроматограммах анализируемого и стандартного растворов с точностью не менее 98 %. Выходы синтезированных продуктов рассчитывались в процентах по отношению к исходному количеству глицина. Реактивы: ацетонитрил и спирт метиловый для ВЭЖХ, калий фосфорнокислый монозамещённый extra pure (Merck, Germany) тетраэтиламмоний гидросульфат и вода квалификации «для ВЭЖХ».

Применяли хроматографическую систему Alliance (Waters, USA), снабжённую спектрофотометрическим детектором, термостатом, компьютером и автосамплером. Колонка: Symmetry-C18, размером $3,9 \times 150$ мм (Waters, USA).

1. Определение Phe, Gly-Phe, Phe-Gly, Phe-Phe, Phe-Phe-Phe: Колонка Nova Pak C18, $3,9 \times 150$ мм (Waters, USA); подвижная фаза: А – 0,05 М водный раствор калия дигидрофосфата (pH 4,8); В – 0,05 М водный раствор калия дигидрофосфата (pH 4,8): ацетонитрил (50:50 по объёму): 100 % А → 98 % А (5'); 98 % А → 10 % А (30'). F = 1 мл/мин. Детектирование: 220 нм. Объём пробы – 20 мкл.
2. Определение Gly, Gly-Gly. Nova Pak C18, $3,9 \times 150$ мм (Waters, USA); подвижная фаза: А – 0,1 М (pH 5,4); В – 0,1 М (pH 5,4): ацетонитрил (50:50 v/v): 100 % А → 40 % А (40'). F = 1 мл/мин. Предколоночная модификация пробы и стандартного образца проводилась соединением: 6-aminoquinolil-N-hydroxysuccinimidyl carbamate. Реактивы квалификации «для ВЭЖХ»; стандартные образцы фирм ICN Biomedicals Inc (USA) и Sigma (USA) служили контролями и исходными веществами для синтеза.

Подтверждение качественного состава продуктов абиогенного синтеза олигопептидов проводилось при помощи масс-спектрометра Bruker Esquire LC фирмы «Bruker Daltonik GmbH», Германия. Данный прибор используется для определения веществ, характеризующихся отношением молекулярной массы к заряду m/z в пределах от 50 до 2200, Прибор снабжён автоматическим MS-сканером с датазависимым ионным датчиком SmartSelect™ и ортогональным ионизирующим источником электроинжекции. Для наиболее полной и точной идентификации анализируемых веществ данная система имеет встроенную хроматографическую систему HPLC и автоматический ввод проб. Данные анализируются с помощью программы esquireControl™ SmartSuite, используемой для построения хроматографических пиков. Автоматическое интерактивное интерпретирование данных производится с помощью DataAnalysis™, что позволяет детектировать и идентифицировать анализируемые вещества в точном соответствии с их массовым числом m/z.

При определении использовался метод многополярной ионной ловушки-сепаратора с азотным впрыском. В качестве растворителя использовался водный раствор изопропанола (50 %) с добавлением небольшого количества NH_4 . Объём наносимой пробы составлял 240 μl . Перед началом анализа пробы очищались от механических примесей дважды: путём механической фильтрации и ультрацентрифугированием. Идентификация веществ проводилась в соответствии с их массовым числом m/z. Регистрировали моноизотопные значения m/z. Точность в определении молекулярных масс составляла 0,1 %. Полученные профили сопоставлялись с хроматограммами для подтверждения качественного состава реакционной смеси.

Таблица 1

Синтез дипептида Тгр-Тгр и деструкция исходной аминокислоты при облучении сухих пленок триптофана протонами с энергиями 4,0 и 6,6 МэВ

Доза (протонов/см ²)	Синтез дипептида Тгр-Тгр (выход в %)		Остаток от исходного количества триптофана (%)	
	4 МэВ	6,6 МэВ	4 МэВ	6,6 МэВ
1 × 10 ⁹	0,24		81	
2 × 10 ⁹	0,52	0,47	80	81
4 × 10 ⁹	0,80		65	
8 × 10 ⁹	1,70	0,98	60	65
1,6 × 10 ¹⁰	2,10		56	64
3,2 × 10 ¹⁰	2,70		52	60
1,3 × 10 ¹¹	2,90		50	48
5 × 10 ¹¹	3,20	2,43	50	

Для синтеза дипептида погрешность составляет ±5 %, для деструкции ±3 % от определяемой величины

Источником ВУФ-излучения при облучении смеси нуклеозид + неорганический фосфат служила лампа с барьерным разрядом в криптоне (длина волны 145 нм) с мощностью излучения $7,08 \times 10^3$ Дж/(м²·с). Поток излучения разряда, падающий на образец, был равен 5×10^{15} квант/(см²·с). Облучение проводилось при комнатной температуре.

Анализ продуктов реакции проводился при помощи высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Выход продуктов реакции абиогенного синтеза рассчитывали на исходное количество взятой аминокислоты или нуклеозида.

Результаты и обсуждение

1. Синтез олигопептидов

Результаты облучения аминокислоты триптофана (Тгр) протонами с энергиями 4 и 6,6 МэВ приведены в табл. 1. Как видно из приведенных данных, облучение ведет как к синтезу дипептида триптофил-триптофана (Тгр-Тгр), максимальный выход которого составил 3,2 % (при дозе облучения равной 5×10^{11} протонов/см² и энергии протонов 4 МэВ) так и к деструкции исходной аминокислоты, максимальный распад которой составил 52 %. Выход синтеза дипептида Тгр-Тгр возрастает как с увеличением дозы, так и с уменьшением энергии протонов. Деструкция исходного триптофана также протекает эффективнее под действием протонов с меньшей энергией и увеличивается с ростом дозы облучения. Эти результаты находятся в удовлетворительном согласии с данными по зависимости линейной потери энергии (ЛПЭ) от энергии облучающих частиц для биологической ткани. Авторы работы (Невзгодина и др., 1990) приводят данные, из которых сле-

дует, что с уменьшением энергии протонов в интервале 4–6 МэВ, значения ЛПЭ в биологической ткани возрастают, то есть больше энергии передается среде и используется в реакции. Полученные нами результаты показывают, что аналогичные закономерности имеют место и для случая облучения твердых образцов биологически значимых соединений.

Облучение смеси двух различных аминокислот, тирозина и глицина, дает результаты, сходные с теми, что были получены при облучении триптофана. Данные о выходах продуктов реакции и деструкции исходных соединений приведены в табл. 2. Они демонстрируют возрастание эффективности синтеза дипептидов Туг-Gly, Gly-Туг и Туг-Туг с увеличением дозы облучения и падение выхода с увеличением энергии протонов.

Возможность абиогенного синтеза пептидов из аминокислот в твердом состоянии была изучена под действием другого источника энергии (ВУФ-излучения), присутствующего в космическом пространстве. Были получены дипептиды из сухих пленок триптофана, тирозина и глицина (Simakov et al., 1996).

На полученные нами малые значения выхода дипептида может влиять то обстоятельство, что, помимо синтеза и распада исходного триптофана, облучение инициирует также и распад вновь образовавшихся пептидов. Необходимо отметить, что проведенные нами ранее сравнительные исследования деструкции триптофана и его дипептида при облучении протонами ($E = 6,6$ МэВ) показали, что эффективность разложения дипептида несколько выше, чем исходной аминокислоты. Так, доза 4×10^9 протонов/см² вызывает распад 28 % триптофана и 31 % дипептида (Simakov et al., 1997).

В результате исследования нами была показана возможность синтеза дипептидов из отдельных аминокислот в твердом состоянии на поверхности ма-

Таблица 2

Синтез дипептидов и деструкция исходного тирозина (%) при облучении протонами сухих пленок, приготовленных из смеси аминокислот Tyr + Gly

Доза (прот./см ²)	Энергия протонов (МэВ)	Синтез дипептида (выход в %)			Остаток от исходного количества тирозина (%)
		Tyr-Gly	Gly-Tyr	Tyr-Tyr	Tyr
4,0 × 10 ⁹	1,8	1,1	1,1	1,1	83
4,0 × 10 ⁹	4,0	0,8	0,9	0,7	81
4,0 × 10 ⁹	6,6	0,3	0,2	0,3	73
1,6 × 10 ¹⁰	1,8	2,1	2,0	1,8	62
1,6 × 10 ¹⁰	4,0	1,9	1,6	1,4	59
1,6 × 10 ¹⁰	6,6	1,4	1,2	1,0	67

Для синтеза дипептидов погрешность составляет ±5 %, для деструкции – ±3 % от определяемой величины.

Таблица 3

Выход продуктов синтеза полипептидов (в % от исходного количества фенилаланина), полученных после облучения сухих плёнок Gly + Phe в присутствии оливина, пироксена и в отсутствие минеральной подложки

Анализируемые продукты	ВУФ 145 нм Доза 21,25 × 10 ⁵ Дж/м ²		
	Отсутствие подложки	В присутствии оливина	В присутствии пироксена
Gly-Gly	0,180	0,317	0,351
Phe-Gly	0,168	0,204	0,215
Gly-Phe	0,067	0,168	0,224
Phe-Phe	0,071	0,099	0,159
Phe-Gly-Gly	0,071	0,098	0,134
Gly-Gly-Gly	0,079	0,092	0,158
Gly-Gly-Phe	0,078	0,157	0,196
Phe-Phe-Phe	0,034	0,068	0,102
Общий выход	0,748	1,203	1,539

лых тел Солнечной системы. Таким образом, вторая стадия химической эволюции, а именно, полимеризация, могла протекать в подобных условиях. Подтверждением наших данных может служить обнаружение в составе метеоритов Мёрчисон и Ямато-791198, принадлежащих к классу углистых хондритов, таких дипептидов как Gly-Gly и cyclo (Gly-Gly) (Shimoyama, Ogasawara, 2002).

2. Исследование влияния минеральной подложки на абиогенный синтез олигопептидов

Результаты экспонирования сухих плёнок Gly+Phe представлены в табл. 3. В результате облучения данной смеси были выявлены следующие полипепти-

ды – от Gly-Gly (0,180 %) до Phe-Phe-Phe (0,02 %). В табл. 3 представлены максимальные данные, полученные после пятичасового облучения смеси, соответствующая доза облучения составляла 21,25×10⁵ Дж/м². Дальнейшее увеличение дозы приводило к преобладанию процесса распада над процессами синтеза.

В результате облучения вакуумным ультрафиолетом (145 нм) были идентифицированы следующие продукты: Gly-Gly, Phe-Gly, Gly-Phe, Phe-Phe, Gly-Gly-Gly, Gly-Gly-Phe, Phe-Gly-Gly и Phe-Phe-Phe. Общий выход всех синтезированных веществ составлял 0,585 %, в то время как Gly-Gly являлся преобладающим продуктом во всех случаях, при этом пик, соответствующий данному дипептиду, преобладает среди пиков, соответствующих остальным ди- и три-пептидам. Количество синтезированного в процессе облучения Gly-Gly как продукта с наи-

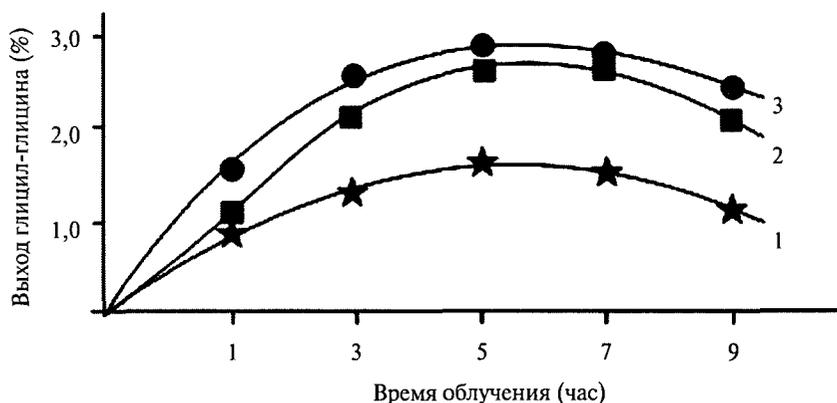


Рис. 2. Выход дипептида Gly-Gly после облучения сухих твёрдых плёнок Gly + Phe вакуумным ультрафиолетом в присутствии и в отсутствие аналогов космической пыли. 1 – выход глицил-глицина в отсутствие подложек (контроль) 2 – выход глицил-глицина в присутствии оливина 3 – выход глицил-глицина в присутствии пироксена

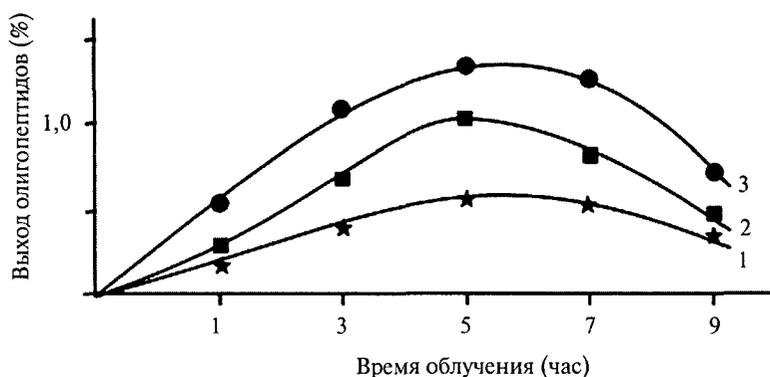


Рис. 3. Общий выход полипептидов после облучения сухих твёрдых плёнок Gly + Phe вакуумным ультрафиолетом в присутствии и в отсутствие аналогов космической пыли. 1 – суммарный выход синтезированных пептидов в отсутствие подложек (контроль) 2 – суммарный выход синтезированных пептидов в присутствии оливина 3 – суммарный выход синтезированных пептидов в присутствии пироксена

большим выходом в зависимости от времени представлено на рис. 2.

Было показано, что присутствие минеральной подложки увеличивает выход синтезированных пептидов. Общий выход веществ, синтезированных в присутствии оливина, составляя 1,01 %, в то время как присутствие минеральной подложки пироксена увеличивало это значение до 1,33 % по сравнению с контролем (отсутствие подложки). При сравнительно небольших общих выходах синтезированных веществ относительное значение результатов после проведения синтеза в присутствии минералов выглядит более показательным, а именно, наличие минеральной подложки в составе сухой плёнки увеличивает общий выход веществ в процентном отношении в 1,7 и 2,2 раза соответственно (рис. 3).

Из рисунков видно, что кривые «выход–доза» выходят на плато после достижения максимального значения. Это говорит о том, что, помимо синтеза, ВУФ вызывает также и распад вновь образовавшихся пептидов, при этом реакции синтеза и распада идут в конкурентных условиях. На экспериментальных графиках не представлены данные по синтезу полипептидов в присутствии диоксида кремния SiO₂.

Это объясняется незначительной разницей в выходе полипептидов в данных экспериментальных условиях по сравнению с контролем. Однако наличие SiO₂ всё же увеличивало количество синтезированных производных в реакционной смеси и способствовало более медленному распаду исходных аминокислот. Присутствие пироксена и оливина оказывало более выраженное каталитическое действие на реакционную смесь по сравнению с диоксидом кремния. Это может объясняться наличием ряда составляющих в пироксене и оливине, помимо собственно SiO₂. Эти дополнительные включения, в частности, атомы железа, могут формировать каталитические центры, связывающие аминокислоты и таким образом способствующие взаимному сближению соседних молекул. Отсутствие таких центров в SiO₂ и объясняет более низкий реакционный выход, который всё же превышает таковой в контрольных опытах. Аналогичные данные представлены в работе Колангели (Colangeli et al., 2005).

Представленные данные подтверждают наши предыдущие результаты экспериментов, проведённых с целью выявления защитной роли лунного грунта в процессе твёрдофазного синтеза полипептидов в сухих

плёнках, содержащих смесь Gly + Trp, на земной орбите и в наземных экспериментах

Распад исходных аминокислот происходил параллельно с процессами синтеза. Максимальное значение количества распавшейся аминокислоты составляло в случае Phe и Gly 45 % и 55 % соответственно. Необходимо отметить, что во всех случаях наблюдалось количественное преобладание дипептидов над трипептидами. Общий выход дипептидов составлял 0,4 % по сравнению с выходом трипептидов (0,18 %), то есть в два раза меньше. Данный факт может быть объяснён тем, что облучение активизирует деструктивные процессы во вновь синтезированных веществах наряду с процессами фотосинтеза и фотораспада аминокислот.

Эти данные подтверждены нашими предыдущими результатами по распаду триптофана и его дипептидов под действием протонов (6,6 MeV). Полученные нами результаты продемонстрировали, что поток протонов с энергией 4×10^9 протонов/см² вызывает распад триптофана на 28 % и распад дипептидов на 31 % (Simakov et al., 1997). Данный распад возможен по причине разрыва пептидной связи. Вакуумное ультрафиолетовое излучение характеризуется избирательным поглощением пептидной связи, приводящей к её разрыву. В случае γ -радиации возбуждение электронных состояний происходит в результате воздействия на молекулы высокоэнергетических электронов, появляющихся после поглощения γ -квантов.

В целом, данные о каталитических свойствах аналогов космической пыли в научной литературе представлены неполно. Разрыв пептидной связи и формирование ди- и трипептидов были рассмотрены в работе Хорошиловой с соавторами (Khoroshilova et al., 1991). Представленные результаты показывают, что разрыв Туг-Туг пептида в твёрдом состоянии происходит одновременно с разрывом пептидной связи в результате одноквантового процесса поглощения ультрафиолета. Влияние минеральных подложек на абиогенный синтез биоорганических соединений может осуществляться согласно трём возможным механизмам. Это проявление каталитических свойств

минерала в гетерогенных фотохимических реакциях, адсорбция исходных молекул и продуктов синтеза на минеральной подложке и проявление защитных свойств минерала в ходе распада компонентов реакционной смеси (Chyba, Sagan, 1992). Ряд авторов объясняют сенсibiliзирующие свойства (например, глинистых минералов) способностью поглощать и концентрировать на своей поверхности многие биологические соединения (Paecht-Horowitz, 1988). В случае алюмосиликатов было продемонстрировано возможность активного катализа с их стороны в процессе синтеза предбиологических соединений (Brownlee et al., 2006, Lambert, 2008).

Возможность синтеза пептидов в твёрдой фазе под влиянием γ -радиации была изучена одновременно с синтезом под влиянием протонов и вакуумного ультрафиолета. В работе Кузичевой с соавторами (Kuzicheva et al., 1994) было исследовано формирование дипептида Gly-Trp после облучения γ -радиацией ($0,7 \times 10^2$ Дж/м²) твёрдых плёнок тирозина, триптофана и глицина с максимальным выходом дипептида в 0,4 %. Дальнейшее возрастание дозы облучения приводило к деградации синтезированных продуктов, так как процессы синтеза и распада происходили в конкурирующих условиях.

3. Исследование влияния минеральной подложки на абиогенный синтез природных нуклеотидов

Другой реакцией, крайне интересной с точки зрения химической эволюции, является процесс фосфорилирования нуклеозидов неорганическим фосфатом под действием различных источников энергии.

При облучении сухих пленок аденозина и неорганического фосфата как в присутствии минеральных подложек (каолинит, монтмориллонит, пепел вулкана Тятя), так и при их отсутствии были обнаружены 5'-, 2'- и 3'-фосфаты аденозина наряду с циклическими производными, такими как 2'3'- и 3'5'-цик-

Таблица 4

Синтез адениновых нуклеотидов в присутствии различных минеральных подложек при ВУФ-облучении (время облучения 9 часов)

Выход нуклеотида (%)						
Минерал	5'AMP	2'AMP	3'AMP	2'3'сAMP	3'5'сAMP	Суммарный выход
Без подложки	1,26	0,25	0,22	0,33	0,05	2,11
Каолинит	2,14	0,49	0,51	0,61	0,12	3,87
Монтмориллонит	3,48	0,68	0,66	0,89	0,24	5,95
Пепел вулкана Тятя	3,13	0,65	0,62	0,82	0,14	5,36

Для синтеза дипептида погрешность составляет ± 5 %

Таблица 5

Химический состав различных минеральных объектов

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Пепел вулкана Тятя	50,54–53,84	0,83–1,36	13,81–19,04	3,35–11,6	0,74–7,99	0,14–0,25	3,50–5,53	8,47–9,81	2,57–4,91	0,49–0,75
Марсианский грунт	62,00 ± ± 2,70	0,70 ± ± 0,10	10,60 ± ± 0,70		12,00 ± ± 1,30		2,00 ± ± 0,70	7,30 ± ± 1,10	2,60 ± ± 1,50	0,70 ± ± 0,20
Метеорит Мёрчисон	28,5	0,06	2,30		27,10		19,90	1,90	0,20	0,04
Лунный грунт			3,13	1,97	1,85				2,45	0,14

лоаденозинфосфаты. Суммарный выход нуклеотидов при максимальной дозе облучения (4×10^5 Дж/м², 9 часов) составил: 5,96 % – в присутствии монтмориллонита, 5,35 % – в присутствии пепла вулкана Тятя, 3,88 % – в присутствии каолинита и 2,12 % при отсутствии минеральной подложки (табл. 4).

Из табл. 4 хорошо видно, что присутствие минеральной подложки увеличивает выход нуклеотидов в 1,8–2,8 раза, в зависимости от использованного минерала. Каолинит и монтмориллонит принадлежат к семейству глин, а пепел вулкана Тятя очень сходен по своему составу с земными и внеземными базальтами, в частности, с марсианским грунтом (табл. 5).

Среди продуктов реакции (рис. 4) был обнаружен весь спектр возможных нуклеотидов, но в количественном соотношении преобладает 5'-аденозинмонофосфат (5'AMP), максимальный выход которого составил 3,48 % при облучении смеси в присутствии монтмориллонита (время облучения 9 часов). С увеличением длительности облучения выход продуктов увеличивается как в присутствии минеральной подложки, так и в отсутствии оной. График зависимости выхода нуклеотидов в присутствии пепла вулкана Тятя от времени облучения приведен на рис. 5.

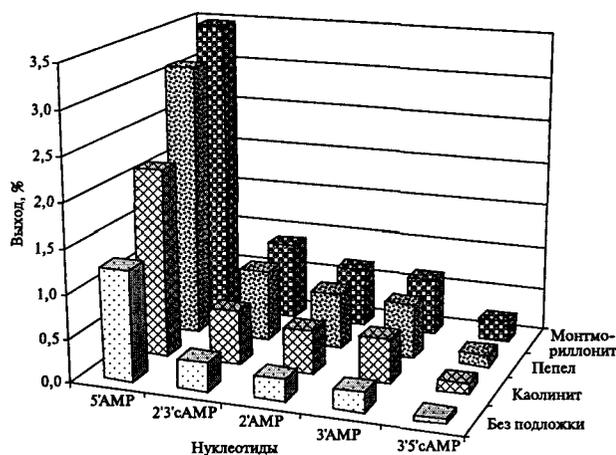


Рис. 4. Синтез адениновых нуклеотидов на разных минеральных подложках

Следующим по количеству продуктом реакции является 2'3'-циклический монофосфат аденозина (2'3'-сАМР), максимальный выход которого составляет 0,33 % в отсутствии минеральной подложки и 0,89 % – в присутствии монтмориллонита, то есть так же, как и в случае синтеза 5'AMP, минеральный компонент повышает выход нуклеотида. Необходи-

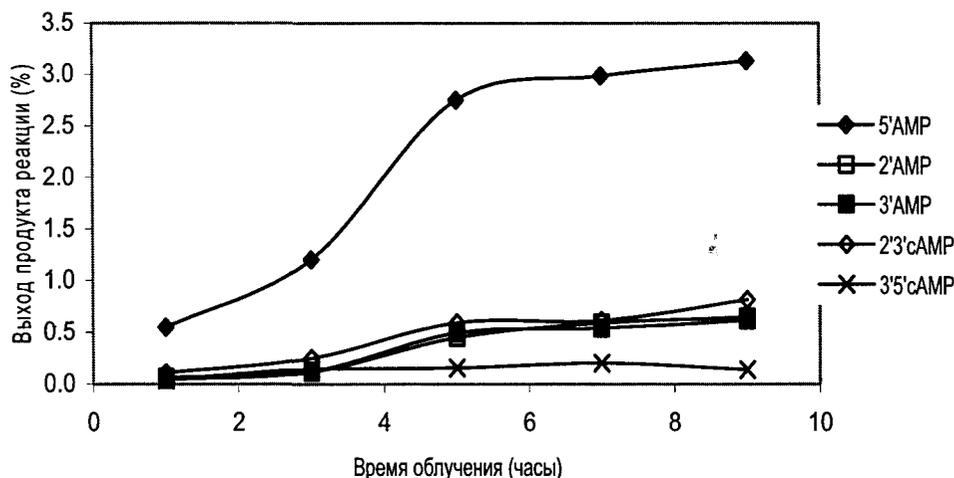


Рис. 5. Выход природных нуклеотидов в присутствии пепла вулкана Тятя

мо отметить преимущественное образование 5'-монофосфата аденозина, что говорит о том, что гидроксильная группа в 5'-положении углеводного остатка наиболее реакционноспособна в данных условиях. Аналогичная закономерность наблюдалась нами и ранее – при моделировании воздействия космического излучения на сухие пленки нуклеозида и неорганического фосфата (*Kuzicheva, Simakov, 1999*).

В любом случае, максимальное влияние на выход реакции оказывает монтмориллонит – глинистый минерал, обладающий сложной слоистой структурой и способный адсорбировать молекулы из окружающей среды как на поверхности, так и в пространстве между слоями (*Perezgasga et al., 2005*). Монтмориллонит принадлежит к группе филлосиликатов и образует большие залежи на планетах земной группы, в том числе и на Марсе (*Bibring et al., 2005*). Нуклеозид может концентрироваться между слоями монтмориллонита, и 1 грамм этого минерала способен содержать до 5×10^{-10} моль аденина (*El Amri et al., 2002*). Именно в этом состоит его отличие от второго использованного нами глинистого минерала – каолинита. Меньшее расстояние между слоями каолинита не позволяет органическим молекулам встраиваться между ними. Следовательно, молекулы нуклеозида могут адсорбироваться только на его поверхности. Более высокая каталитическая активность монтмориллонита (по сравнению с каолинитом) была установлена и в ряде других работ, связанных с абиогенным синтезом БЗС, в частности, аминокислот (*Yushkin, 1999*).

Третий использованный нами минеральный компонент – пепел вулкана Тятя – представляет собой силикатный продукт вулканического извержения, имеющий чрезвычайно пористую структуру и состоящий из целого комплекса оксидов различных элементов (табл. 4). Именно на поверхности частичек пепла в пеплово-газовых вулканических столбах идут реакции абиогенного синтеза многих органических соединений (*Мархинин, 1980; Basiuk, Navarro-Gonzalez, 1996*). Некоторые исследователи рассматривают вулканический пепел в качестве аналога марсианского грунта (*ten Kate et al., 2006*).

Если аденозин ассоциирован с минеральной подложкой, то его поведение зависит от свойств этого материала. Частицы пепла практически непрозрачны для вакуумного ультрафиолета, тогда как глинистые минералы вполне проницаемы для этого излучения (*Boillot et al., 2002*). Влияние минеральных подложек на абиогенный синтез может включать в себя различные механизмы: 1) важное значение может иметь защитная функция минерала, препятствующая распаду как исходных компонентов, так и вновь синтезированных продуктов реакции; 2) каталитические свойства минерала в гетерогенных фотохимических реакциях фосфорилирования (*Otroshchenko et al., 2002*); 3) можно предположить возмож-

ную роль в данных реакциях остаточных молекул воды в межслойном пространстве глины, которые становятся источником радикалов, возникающих под действием ВУФ-излучения; 4) сама адсорбция молекул как аденозина, так и неорганического фосфата на минеральных подложках может влиять на реакционную способность этих молекул.

Анализ углистых хондритов показывает, что очень часто органическое вещество тесно связано с минеральной, в частности, глинистой, матрицей метеорита (*Pearson et al., 2002*). Глинистые минералы могли концентрировать органические компоненты, одновременно защищая их от вредных воздействий окружающей среды и катализируя последующие химические реакции усложнения. Адсорбированные на минералах и внутри них молекулы были более устойчивыми к экстремальным воздействиям при входе носителя в атмосферу Земли (*Matrajt et al., 2006*).

Результаты настоящей работы позволяют сделать вывод о том, что при воздействии источника энергии на пленки, приготовленные из БЗС (аминокислот или нуклеозидов), идут процессы дальнейшего усложнения этих компонентов с образованием важных природных соединений. Можно сделать вывод о том, что абиогенное возникновение нуклеотидов протекает достаточно легко даже в твердом состоянии. Если нуклеозид попадает в среду, содержащую свободный неорганический фосфат, то при наличии какого-либо источника энергии идут реакции фосфорилирования. Основной вклад в процессы абиогенного синтеза нуклеотидов и распада исходных нуклеозидов в случае ВУФ-облучения вносит поглощение остатков рибозы, а не гетероциклических оснований. В реакциях абиогенного синтеза важна и роль неорганического фосфата, присутствующего в реакционной смеси (*Wang et al., 1997; 1999*).

Поглощение ВУФ-излучения основаниями нуклеиновых кислот играет роль и в процессах фотодеструкции исходных соединений, происходящих наряду с абиогенным синтезом. Сюда относятся: а) необратимое раскрытие колец гетероциклических оснований нуклеиновых кислот, которое является одним из основных путей деградации исходных соединений; б) реакции димеризации, которые протекают как в случае пуриновых, так и пиримидиновых колец; в) третий возможный механизм деструкции – разрыв гликозидной связи, который наблюдался у всех исследованных нуклеозидов. Отщепление гетероциклического основания является одним из важнейших процессов и происходит через образование радикального центра при С'1 атоме углеводного остатка.

Если говорить о количественном сравнении различных исследованных источников энергии, то надо отметить, что оно несколько затруднено из-за различий в исходном состоянии реакционной смеси (сухие пленки в экспериментах с ВУФ- и УФ-излучением и лиофилизованная смесь при изучении действия γ -радиации). Тем не менее, можно отметить, что наи-

Таблица 6

Абиогенный синтез 5'-аденозинмонофосфата под действием различных источников энергии

Источник энергии	Доза	Выход (%)	Литература
УФ (254 нм)	$4,4 \times 10^8$ Дж/м ²	0,09	<i>Kuzicheva et al.</i> , 1993
ВУФ (145 нм)	$3,8 \times 10^6$ Дж/м ²	0,39	<i>Kuzicheva et al.</i> , 1996
γ (¹³⁷ Cs)	3×10^3 Дж/г	0,41	<i>Кузичева и др.</i> , 1993
Тепло	160 °С, 3 часа	1,63	<i>Кузичева и др.</i> , 1992
p ⁺ (2 МэВ)	10^{11} прот/см ²	3,19	
Космический полет		3,23	<i>Kuzicheva, Simakov</i> , 1999

более активным источником энергии в данных условиях является гамма-излучение, затем следует ВУФ и УФ свет. Некоторые суммарные результаты по синтезу 5'-аденозинмонофосфата можно видеть в табл. 6.

Полученные данные позволяют предполагать, что абиогенный синтез достаточно сложных соединений может протекать в условиях открытого космического пространства на поверхности таких тел Солнечной системы, как метеориты, кометы и астероиды.

Выбранные нами минеральные компоненты могут служить моделью поверхности таких малых тел Солнечной системы, как частицы межпланетной космической пыли, микрометеориты, метеориты, кометы и астероиды. Показано, что процессы абиогенного синтеза достаточно сложных органических веществ, имевших важное биологическое значение, могли протекать уже на начальных этапах формирования Солнечной системы, а к моменту образования благоприятных условий на поверхности нашей планеты химическая эволюция могла быть очень близка к той стадии, за которой уже следует биологическая эволюция. Начальные стадии химической эволюции (вплоть до полимеризации) вполне могли протекать как на ранних стадиях эволюции нашей Солнечной системы, так и в настоящее время – даже в условиях открытого космоса. А затем синтезированные на этой стадии сложные органические молекулы могли быть доставлены на первобытную Землю кометами, метеоритами, частицами межзвездной и межпланетной пыли и участвовать в земной предбиологической эволюции. Механизм доставки БЗС, синтезированных в космосе, широко обсуждается в последнее время и выглядит достаточно правдоподобным (*Chyba, Sagan*, 1992; *Flinn*, 1996). Результаты настоящей работы позволяют сделать вывод о том, что при воздействии вакуумного ультрафиолетового излучения на образцы, содержащие аминокислоты и минеральные добавки, происходит усложнение структуры исходных соединений с образованием важных производных – полипептидов, в частности, ди- и трипептидов. Полученные данные позволяют предположить, что абиогенный синтез достаточно сложных по

химической структуре веществ может успешно протекать в условиях открытого космического пространства. Это предположение получило экспериментальное подтверждение во время экспонирования образцов на земной орбите в ходе полётных экспериментов на наружной поверхности спутника «Бιον-11» и космической станции «Мир» (*Kuzicheva, Simakov*, 1999; *Kuzicheva, Gontareva*, 2001).

Использованные нами минералы пироксен, оливин, SiO₂, монтмориллонит, каолинит и вулканический пепел могут рассматриваться как приближённая модель поверхности малых тел Солнечной системы. К таким телам принадлежат и частицы космической пыли наряду с микрометеоритами, кометами и астероидами. Было показано, что процессы абиогенного синтеза олигопептидов и нуклеотидов могли протекать уже на начальных этапах формирования Солнечной системы, а к моменту образования благоприятных условий на Земле способствовать переходу от стадии химической эволюции к стадии биологической.

Сравнивая все данные по синтезу пептидов в присутствии минеральных подложек и под действием различных источников энергии, можно прийти к общему выводу, что такие процессы вполне могли происходить на поверхности малых тел Солнечной системы. Пептиды, синтезированные подобным образом и защищённые минеральной подложкой от разрушительного действия космической радиации, могли быть доставлены на нашу планету во время пребиотического периода эволюции и внести свой вклад в появление более сложных молекулярных форм, а в дальнейшем и первых живых организмов (*Delsemme*, 1998; *Greenberg*, 1993).

Литература

- Галимов Э. М. (2001) Феномен жизни: между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции // М.: URSS. 256 с.
- Додонова Н. Я., Цыганенко Н. М., Кузичева Е. А., Симакон М. Б. (1994) Абиогенный синтез уридиновых нук-

- леотидов под действием вакуумного ультрафиолетового излучения // *Биофизика*. Т. 39. С. 26–31.
- Мархинин Е. К. (1980) Вулканы и жизнь. М.: Мысль.
- Кузичева Е. А., Чернова В. Ф., Веселкина О. С. (1992) Модель абиогенного синтеза адениновых нуклеотидов в присутствии лунного грунта // *Ж. эвол. биохим. физиол.* Т. 28. С. 281–286.
- Кузичева Е. А., Жукова В. Ф., Симаков М. Б. (1993) Роль УФ- и гамма-радиации в абиогенном синтезе нуклеотидов в твердом состоянии // *Ж. эвол. биохим. физиол.* Т. 29. С. 339–344.
- Невзгодина Л. В., Григорьев Г. Маренный А. М. (1990) Действие тяжелых ионов на биологические объекты. М.: Энергоатомиздат.
- Arrhenius S. (1908) *Worlds in the Making // The Evolution of the Universe*. Harper and Row.
- El Amri A. G., Baron M.-H., Maurel M. C. (2002) Adenine in mineral samples: development of a methodology based on surface enhanced Raman and Raman microscopy for picomole detection // *Proceedings of the 2nd European Workshop on Exo/Astrobiology (Graz, 2002)*. P. 449–450.
- Anders E. (1989) Prebiotic organic matter from comets and asteroids // *Nature*. V. 342. P. 255–256.
- Basiuk V., Navarro-Gonzalez R. (1996) Possible role of volcanic ash-gas clouds in the Earth's prebiotic chemistry // *Orig. Life Evol. Biosphere*. V. 26. P. 173–194.
- Bibring J.-P., Langevin Y., Gendrin A. et al. (2005) Mars surface diversity as revealed by the OMEGA/Mars Express observations // *Science*. V. 307. P. 1576–1581.
- Bland P. A., Smith T. B., Jull A. J. et al. (1996) The flux of meteorites to the Earth over the last 50 000 years // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* V. 233. P. 551–565.
- Boillot F., Chabin A., Bure C. et al. (2002) The Perseus exobiology mission on Mir: Behavior of amino acids and peptides in Earth orbit // *Orig. Life Evol. Biosphere*. V. 32. P. 359–385.
- Botta O., Bada J. L. (2002) Extraterrestrial organic compounds in meteorites // *Surv. Geophys.* V. 23. P. 411–467.
- Brownlee D. et al. (2006) Comet 81P/Wild 2 under a microscope // *Science*. V. 314. P. 1711–1716.
- Chyba C., Sagan C. (1992) Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life // *Nature*. V. 355. P. 125–132.
- Colangeli L., Brucato J. R., Bar-Nun A. et al. (2005) Laboratory experiments on cometary materials // In: *Comets II*. University of Arizona press. P. 695–717.
- Cooper G. W., Kimmich N., Belisle W. et al. (2001) Carbonaceous meteorites as a source of sugar-related organic compounds for the early Earth // *Nature*. V. 414. P. 879–883.
- Cooper G. W., Onwo W. M., Cronin J. R. (1992) Alkyl phosphonic acids in Murchinson meteorite // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 56. P. 4109–4115.
- Cronin J. R., Pizzarello S., Cruickshank D. P. (1988) Organic matter in carbonaceous chondrites, planetary satellites, asteroids and comets // *Meteorites and the Early Solar System*. Tucson. University of Arizona Press. P. 819–857.
- Cronin J. R., Pizzarello S. (1997) Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids // *Science*. V. 275. P. 951–955.
- Delsemme A. H. (1998) Cosmic origin of the biosphere // In: *The molecular origins of life: assembling pieces of the puzzle*. Cambridge University Press. P. 100–118.
- Draine B. T. (2003) Interstellar dust grains // *Annual Reviews of Astronomy and Astrophysics*. V. 41. P. 241–289.
- Flinn G. J. (1996) The delivery of organic matter from asteroids and comets to the early surface of Mars // *Earth, Moon and Planets*. V. 72. P. 469.
- Glavin D. P., Matrajt G., Bada J. L. (2002) Re-examination of amino acids in Antarctic micrometeorites // *Adv. Space Res.* V. 33. P. 106–113.
- Glavin D. P., Dworkin J. P., Aubrey A. et al. (2006) Amino acid analyses of antarctic CM2 meteorites using liquid chromatography-time of flight-mass spectrometry // *Met. Planet. Sci.* V. 41. P. 889–902.
- Greenberg J. M. (1993) Physical and chemical composition of comets. From interstellar space to the Earth // *The Chemistry of Life Origin*. Kluwer. P. 195–207.
- Hayatsu R., Studier M. H., Moore L. P., Anders E. (1975) Purines and triazines in the Murchison meteorite // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 39. P. 471–488.
- Khoroschilova E. V., Tsyganenko N. M., Petrov M. Yu., Dodonova N. Ya. (1991) Photosynthesis of peptides at tyrosine exposure by vacuum ultraviolet radiation // *Doklady Akad. Nauk SSSR*. V. 319. P. 1244–1247.
- Kuzicheva E. A., Dodonova N. J., Malko I. L. et al. (1994) Absorption spectra and photoprocesses in tryptophane and its dipeptide with glycine in vacuum ultraviolet spectrum range // *Optics and Spectroscopy*. V. 77. P. 584–588.
- Kuzicheva E. A., Simakov M. B., Malko I. L. et al. (1996) Role of vacuum ultraviolet (VUV) radiation in abiogenic synthesis of adenine nucleotides // *Adv. Space Res.* V. 18. P. 65–68.
- Kuzicheva E. A., Simakov M. B. (1999) Abiogenic synthesis of nucleotides in conditions of space flight of the biosputnik «BION-11» // *Adv. Space Res.* V. 23. P. 387–391.
- Kuzicheva E. A., Gontareva N. B. (2001) Study of the peptide prebiotic synthesis in context of exobiological investigations on Earth orbit // *Adv. Space Res.* V. 23. P. 393–396.
- Lambert J.-F. (2008) Adsorption and polymerization of aminoacids on mineral surfaces: a review // *Orig. Life Evol. Biosphere*. V. 38. P. 485–512.
- Love S. G., Brownlee D. E. (1993) A direct measurement of the terrestrial mass accretion rate of cosmic dust // *Science*. V. 262. P. 550–553.
- Martins Z., Botta O., Sephton M., Ehrenfreund P. (2008) The organic composition of carbonaceous meteorites: Chemical analysis of samples from the asteroid belt // *Astrobiology*. V. 8. P. 341.
- Matrajt G., Brownlee D., Sadilek M., Kruse L. (2006) Survival of organic phases in porous IDPs during atmospheric entry: A pulse-heating study // *Met. Planet. Sci.* V. 41. P. 903–911.
- Maurette M. (1998) Carbonaceous micrometeorites and the origin of life // *Orig. Life Evol. Biosphere*. V. 28. P. 385–412.
- Otroshchenko V. A., Alekseev V. A., Ryabchuk V. K. (2002) Nonequilibrium processes of organic substances synthesis in interstellar gas-dust clouds // *Astrobiology in Russia, Proceedings of the International Workshop*. St. Petersburg. P. 63–92.

- Paecht-Horowitz M., Eirich F. R.* (1988) The polymerization of amino acid adenylates on sodium montmorillonite with pre-absorbed polypeptides // *Orig. Life Evol. Biosphere*. V. 18. P. 359–387.
- Pearson V. K., Sephton M. A., Kearsley A. T. et al.* (2002) Clay mineral – organic matter relationships in the early Solar system // *Meteor. Planet. Sci.* V. 37. P. 1829–1833.
- Perezgasga L., Serrato-Diaz A., Negrón-Mendoza A. et al.* (2005) Sites of adsorption of adenine, uracil, and their corresponding derivatives on sodium montmorillonite // *Orig. Life Evol. Biosphere*. V. 35. P. 91–110.
- Pizzarello S., Cooper G. W., Flynn G.* (2006) // *Meteorites and the Early Solar System II*. University of Arizona press, USA. P. 625–651.
- Simakov M. B., Kuzicheva E. A., Mal'ko I. L., Dodonova N. Ya.* (1996) Abiogenic synthesis of oligopeptides in solid state under action of vacuum ultraviolet light (100–200 nm) // *Adv. Space Res.* V. 18. P. 61–64.
- Simakov M. B., Kuzicheva E. A., Dodonova N. Y., Antropov A. E.* (1997) Formation of oligopeptides on the surface of small bodies in solar system by cosmic radiation // *Adv. Space Res.* V. 19. 1063–1066.
- Shimoyama A., Hagishita S., Harada K.* (1990) Search for nucleic acid bases in carbonaceous chondrites from Antarctica // *Geochem. J.* V. 24. P. 343–348.
- Shimoyama A., Ogasawara R.* (2002) Dipeptides and diketopiperazines in the Yamato-791198 and Murchison carbonaceous chondrites // *Orig. Life Evol. Biosphere*. V. 32. P. 165–179.
- Stoks P. G., Schwartz A. W.* (1979) Uracil in carbonaceous meteorites // *Nature*. V. 282. P. 709–710.
- Stoks P. G., Schwartz A. W.* (1981) Nitrogen-heterocyclic compounds in meteorites: significance and mechanisms of formation // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 45. P. 563–566.
- Stoks P. G., Schwartz A. W.* (1982) Basic nitrogen-heterocyclic compounds in the Murchison meteorite // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 46. P. 309–315.
- ten Kate I. L., Garry J. R. C., Peeters Z., Foing B., Ehrenfreund P.* (2006) The effects of Martian near surface conditions on the photochemistry of amino acids // *Planet. Space Sci.* V. 54. P. 296–302.
- Van der Velden W., Schwartz A. W.* (1977) Search for purines and pyrimidines in the Murchison meteorite // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 41. P. 961–968.
- Wang K., Pan X., Wu J.-I., Wang W.* (1997) Enhancement of the photolysis of nucleic acid monomers by phosphates // *Photochem. Photobiol.* V. 65. P. 656–659.
- Wang K., Chai Z., Pan X.* (1999) Enhanced photolysis of nucleic acid monomers by pyrophosphate in the simulated primitive soup // *Orig. Life Evol. Biosphere*. V. 29. P. 261–272.
- Yushkin N. P.* (1999) Hydrocarbon crystallization of life // *Earth Sci. Frontiers*. V. 6. P. 71–78.

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ
ПРОЧНОСВЯЗАННЫХ СТЭКИНГ-АГРЕГАТОВ АЗОТИСТЫХ ОСНОВАНИЙ
НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ, НУКЛЕОЗИДОВ И НУКЛЕОТИДОВ
В ВОДЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦА –
КАНДИДАТОВ НА РОЛЬ ПЕРВЫХ ГЕНЕТИЧЕСКИХ МАТРИЦ**

В. Л. Рапопорт, В. М. Малкин, Н. А. Быков, В. В. Горючко

*Научно-исследовательский институт физики им. В. А. Фока СПбГУ
victor.rapoport@paloma.spbu.ru*

Изучены спектры люминесценции и возбуждения люминесценции стэкинг-агрегатов Ade, Thy, Gua, Ura, Ado, Cyd, AMP и TMP в водных растворах при концентрациях $3 \cdot 10^{-5}$ – 10^{-2} М и pH 7 и на поверхности кварца. Спектры люминесценции разных стэкинг-агрегатов лежат в области 400–600 нм, спектры возбуждения их люминесценции в водных растворах имеют экситонное расщепление 3000 – 4000 см^{-1} , что соответствует плотной упаковке оснований в агрегате (межплоскостное расстояние $\sim 2,9$ Å). По температурному тушению люминесценции показано, что обнаруженные стэкинг-димеры в воде не диссоциируют вплоть до 80 – 90 ° и могли играть роль прото-РНК и первых генетических матриц. Обсуждается модель бесферментного размножения этих стэкинг-димеров и агрегатов при циклических подъемах и спадах температуры (0 – 20 °) в смешанных растворах комплементарных оснований, например, Ade–Thy или –Ura.

Введение

Принято считать, в частности, из-за относительно короткого времени жизни рибозы в предбиотических условиях, что миру РНК предшествовали более простые органические репликативные системы (Joyce *et al.*, 1987). Природа предшественников РНК пока неизвестна. Предполагалось, что ими могли быть или более простые полимеры с аналогами нуклеозидов с открытым кольцом (Joyce *et al.*, 1987), или пептиднуклеиновые кислоты, где сахаро-фосфатные цепи заменены на полипептидные (Nielsen *et al.*, 1991).

В нашей недавней работе (Rapoport *и др.*, 2006) были описаны обнаруженные по спектрам люминесценции и ее возбуждения прочносвязанные стопочные (стэкинг-) агрегаты аденина и аденозина в водных растворах, сохраняющиеся при 85 °С, в то время как обычные стэкинг-агрегаты в динуклеозидмонофосфате ApA распадаются наполовину уже при 27 °С – по данным УФ и КД спектроскопии (Powell *et al.*, 1972). Стабильность флуоресцирующих стэкинг-агрегатов позволяет рассматривать их в качестве предшественников РНК в молекулярной эволюции (прото-РНК). Был предложен бесферментный механизм их размножения в смешанных растворах комплементарных оснований при последовательных нагревах и охлаждениях (например, в интервале 1 – 80 °С) (Rapoport *и др.*, 2006). Затем аналогичные люминесцентные данные

были получены для тимина (Rapoport, 2006), урацила (Rapoport, 2007), гуанина и цитидина (неопубликованные данные) в воде и на поверхности кварца.

Спектры возбуждения флуоресценции обнаруженных агрегатов имеют экситонное расщепление ~ 3500 см^{-1} . Это приводит к необычно малой величине межплоскостного расстояния $\sim 2,9$ Å, что может отвечать за стабильность агрегатов. Предполагается также, что в стабилизации агрегатов могут принимать участие водные и ионные мостики, соединяющие атомы азота разных молекул и играющие роль сахаро-фосфатной цепи РНК.

Экситонные спектры поглощения с близким расщеплением 3600 см^{-1} для взаимодействующих нуклеиновых оснований впервые наблюдали Ламола и Эйзингер для агрегатов тимина, полученных в стекле этиленгликоль-вода при 77 К при фотолизе циклобутановых фотодимеров (Eisinger, Lamola, 1969). Они же впервые получили из экситонной модели оценку межплоскостного расстояния $2,9$ Å, однако не обратили внимания на малость этого расстояния. И. Я. Скуратовский, работавший тогда в ИМГ РАН, указал нам на то, что межплоскостное расстояние $2,9$ Å соответствует плотной упаковке молекул. Существенно отметить, что эти агрегаты тимина исчезали при нагреве до 300 К.

Затем подобные экситонные спектры поглощения были получены В. Л. Рапопортом с сотрудниками через спектры возбуждения люминесценции ци-

тидинового динуклеотида (СрСр) в стекле ЭГ:Н₂О при 77 К и аденилового динуклеозидмонофосфата (АрА) при 77 К в том же стекле и 300 К в воде, полиадениловой (poly-A) (77 и 300 К) и полицитидиновой (poly-C) (77 К) кислот (Рапопорт, Бакулев, 1984, Рапопорт, Кононов, 1988, Кононов et al., 1993). При этом был подтвержден экситонный характер расщепления спектров поглощения сравнением их со спектрами КД и появлением отрицательных степеней поляризации люминесценции при ее возбуждении в коротковолновой части расщепленной полосы поглощения (Рапопорт, Кононов, 1988, Кононов et al., 1993, Kasha et al., 1965).

Люминесценция нейтральных водных растворов азотистых оснований и нуклеотидов при комнатной и более высоких температурах очень слаба, ее квантовый выход при 300 К составляет 10^{-5} – 10^{-4} [10], и это предъявляет высокие требования к чистоте растворов и возбуждающего света. Квантовый выход описанной в нашей работе (Рапопорт и др., 2006) люминесценции агрегатов аденина и аденозина по предварительной оценке по крайней мере на два порядка выше. Точнее их квантовый выход пока оценить невозможно, так как они не дают заметного вклада в спектры поглощения растворов.

В работе (Рапопорт и др., 2006) было показано, что спектры люминесценции и ее возбуждения аденозина при концентрации до 10^{-3} М близки к соответствующим спектрам динуклеозидмонофосфата АрА, что говорит о близости их структур. В спектрах люминесценции наблюдались максимумы при 400 и 435 нм, соответствующие полосам люминесценции двух конформеров АрА. Спектр возбуждения люминесценции стэкинг-агрегатов с полосой 435 нм имел экситонное расщепление (максимум 256 нм и плечо 285 нм), также очень близкое к расщеплению спектра возбуждения АрА с тем же положением полос, поэтому стэкинг-агрегаты при $C \leq 10^{-3}$ М были интерпретированы как стэкинг-димеры.

Для аденина спектральная картина была несколько сложнее, так как за люминесценцию растворов аденина отвечает редкий N₇H таутомер со сдвинутыми в красную сторону спектрами поглощения и возбуждения. Однако спектр люминесценции с макс. = 437 нм был близок к одной из полос АрА (435 нм), поэтому полоса люминесценции 437 нм раствора аденина также была приписана стэкинг-димерам.

С ростом концентрации растворов аденозина до 10^{-2} М были обнаружены более длинноволновые полосы люминесценции 480 и 500 нм, которые были отнесены к агрегатам, большим чем димер (тримерам и тетрамерам).

В работе (Рапопорт и др., 2006) также было показано, что обнаруженные по люминесценции стэкинг-димеры аденина и аденозина не распадаются при нагреве даже до 85 °С. Этот вывод был сделан из сравнения температурной зависимости интенсив-

ности их люминесценции с данными по температурному тушению мономерных молекул (полосы 310 и 305 нм для аденина и аденозина соответственно).

Цель этой работы – поиск прочносвязанных стэкинг-агрегатов (прежде всего димеров) аденилового и тимидилового нуклеотидов (АМФ и ТМФ) в воде и на поверхности кварца люминесцентным методом в связи с гипотезой о том, что прочносвязанные агрегаты азотистых оснований и их производных могли являться первыми генетическими матрицами (Рапопорт и др., 2006). Выбор нуклеотидов связан с тем, что в дальнейшем планируется изучить возможность фотохимического образования динуклеотидов из стэкинг-димеров нуклеотидов на поверхности твердых тел.

Задачами работы являлись изучение спектрально-люминесцентных проявлений образования стэкинг-агрегатов нуклеотидов АМФ и ТМФ (длинноволновые полосы люминесценции и экситонные спектры их возбуждения) и изучение термической устойчивости этих стэкинг-агрегатов в интервале 20–90 °С по сравнению температурного тушения люминесценции агрегатов и мономеров.

Экспериментальная часть

В работе использовались АМФ и ТМФ фирмы Sigma без дополнительной очистки. Известно, что в препаратах этой фирмы отсутствуют люминесцирующие примеси [10]. Воду очищали двойной перегонкой до такой степени, что интенсивность люминесценции содержащихся в ней примесей была не более $1/20$ от интенсивности рамановского рассеяния воды. Исследовались растворы с концентрацией ($3 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$) М и рН 7,0 (фосфатный буфер фирмы Sigma). Суммарная интенсивность люминесценции растворителя и кюветы обычно не превышала 10–15 % от интенсивности люминесценции растворов и вычиталась из суммарных спектров.

Спектры люминесценции и ее возбуждения, а также поглощения регистрировались на спектрофлуориметре «Хитачи-850» с двойным монохроматором на возбуждении, что обеспечивало достаточно низкий уровень рассеянного света, и микропроцессором для автоматической коррекции и обработки спектров. Для увеличения отношения сигнал/шум использовали накопление сигнала при повторных записях (обычно 4 или 9).

В опытах при разных температурах (18–90 °С, термостатированный держатель кюветы) использовались стандартные кюветы 1×1 см из нелюминесцирующего кварца. При регистрации спектров флуоресценции агрегатов использовались длины волн возбуждения в области слабого поглощения мономеров (290 нм) или его полного отсутствия (310, 320, 340 и 360 нм). Спектральная ширина щелей составляла 5 нм.

Результаты и их обсуждение

Тимидинмонофосфат

Спектры люминесценции водных растворов ТМФ при $T_{комн}$ изучались при различных концентрациях ($6 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ – $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$), рН 7,0 и различных длинах волн возбуждения. На рис. 1 представлены спектры флуоресценции агрегатов при длине волны возбуждения 320 нм в зависимости от концентрации растворов. При выбранной длине волны возбуждения мономерные молекулы ТМФ практически не поглощают свет, поглощение начинается с 310 нм (см. рис. 3, кр. 1). При концентрации $6 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ (кр. 1 рис. 1) была зарегистрирована полоса флуоресценции с максимумом при 410 нм и широким бесструктурным плечом с длинноволновой стороны. С ростом концентрации до $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ (кр. 2–4) максимум смещался к 430 нм и возникали плечи при 460, 490 и 500 нм. На рис. 2 представлены данные по зависимости спектров флуоресценции растворов ТМФ от длины волны возбуждения от 260 до 400 нм для двух разных концентраций: $6 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ (а) и $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ (б). На рис. 2а кр. 1 представляет спектры флуоресценции мономеров с $\lambda_{max} \approx 338 \text{ нм}$ ($\lambda_{возб} = 260 \text{ нм}$). Остальные кривые относятся к люминесценции агрегатов. На этих кривых можно выделить максимумы или плечи при 410, 430, 460, 490 и 500 нм, которые принадлежат, видимо, разным агрегатам. Полосы 410 и 430 нм, по аналогии с аденозином (Рапопорт и др., 2006), можно отнести к стэкинг-димерам, остальные полосы – к агрегатам большего размера.

На рис. 3 представлены спектры поглощения ТМФ (кр. 1) и спектры возбуждения люминесценции мономерных молекул (кр. 2) и стэкинг-агрегатов при разных длинах волн регистрации ($\lambda_{рег}$) и концентрации $6 \cdot 10^{-5} \text{ М}$. Спектр поглощения ТМФ имеет максимум при 270 нм, а длинноволновый «хвост» тянется до 310 нм. Спектр возбуждения мономерных молекул практически совпадает со спектром поглощения.

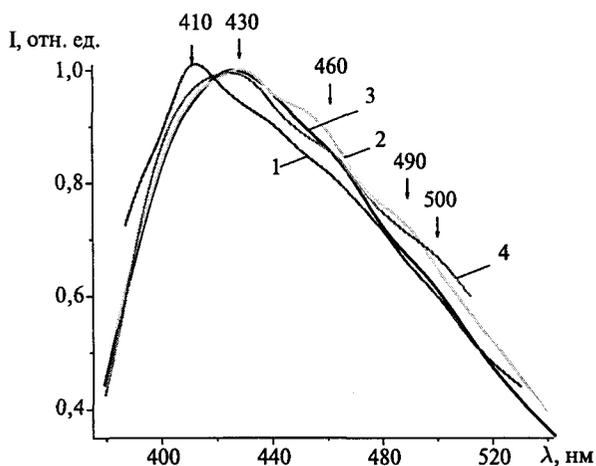


Рис. 1. ТМФ в воде. Зависимость спектров люминесценции при $\lambda_{возб} = 320 \text{ нм}$ от концентрации ($6 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ – $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, рН 7,0). 1 – $C = 6 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, 2 – $C = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, 3 – $C = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, 4 – $C = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$

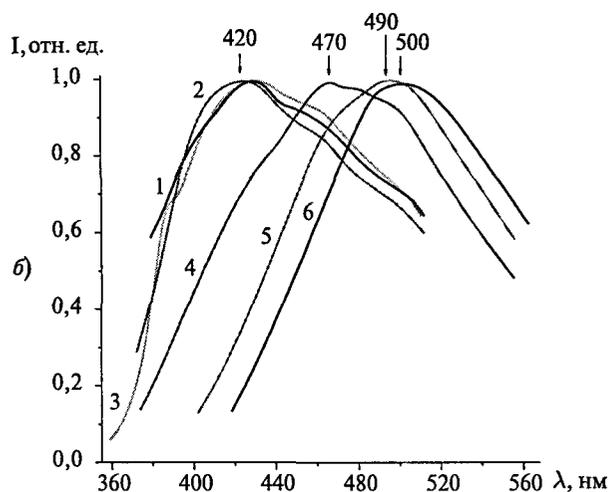
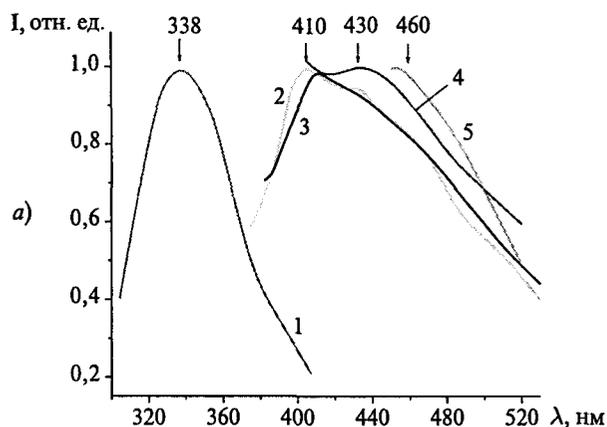


Рис. 2. ТМФ в воде. Зависимость спектров люминесценции от длины волны возбуждения ($\lambda_{возб}$) при разных концентрациях (рН 7,0): а) $C = 6 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, б) $C = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$. а) 1 – $\lambda_{возб} = 260 \text{ нм}$, 2 – $\lambda_{возб} = 310 \text{ нм}$, 3 – $\lambda_{возб} = 320 \text{ нм}$, 4 – $\lambda_{возб} = 340 \text{ нм}$, 5 – $\lambda_{возб} = 360 \text{ нм}$. б) 1 – $\lambda_{возб} = 300 \text{ нм}$, 2 – $\lambda_{возб} = 320 \text{ нм}$, 3 – $\lambda_{возб} = 340 \text{ нм}$, 4 – $\lambda_{возб} = 360 \text{ нм}$, 5 – $\lambda_{возб} = 380 \text{ нм}$, 6 – $\lambda_{возб} = 400 \text{ нм}$

Кривые 3 и 4 рис. 3 представляют спектр возбуждения люминесценции стэкинг-агрегатов ТМФ при различных длинах волн регистрации, соответствующих полосам люминесценции двух стэкинг-димеров. Спектр 3 ($\lambda_{рег} = 410 \text{ нм}$) имеет максимумы 247 и 273 нм. Аналогично выглядит спектр 4 при $\lambda_{рег} = 440 \text{ нм}$, он имеет максимумы у 250 и 271 нм. Максимумы у 247 и 273 нм мы относим к экситонному расщеплению первой полосы поглощения мономера 270 нм для стэкинг-димера первого типа, а максимумы 250 и 273 нм – то же для стэкинг-димеров второго типа, отличающегося от первого углом поворота оснований. Экситонное расщепление составляет соответственно 3900 и 3100 см^{-1} . Близкие экситонные полосы (250 и 280 нм) мы наблюдали ранее для водных растворов poly-T по дифференциальным спектрам поглощения в начале процесса фотохимического образования фотодимеров (Рапопорт, Малкин, 2005).

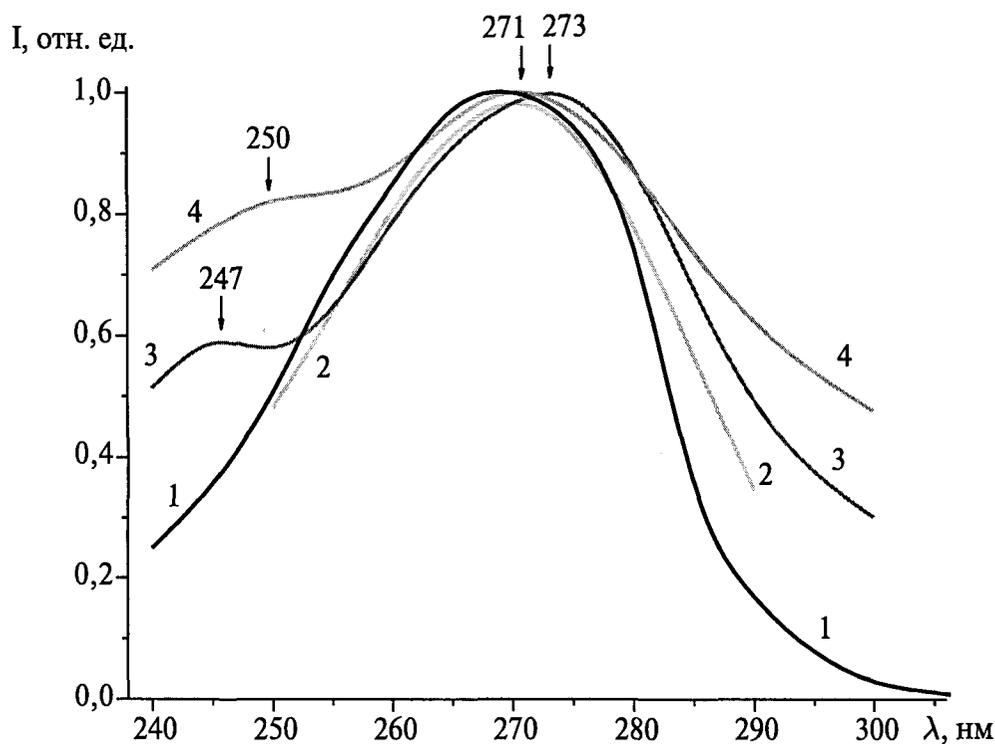


Рис. 3. ТМФ в воде. Спектры поглощения и возбуждения люминесценции при разных длинах волн регистрации, $C = 6 \cdot 10^{-5}$ М, рН 7,0, 1 – спектр поглощения, 2–4 – спектры возбуждения люминесценции при $\lambda_{\text{рег}} = 340$ нм (2), 410 нм (3), 440 нм (4)

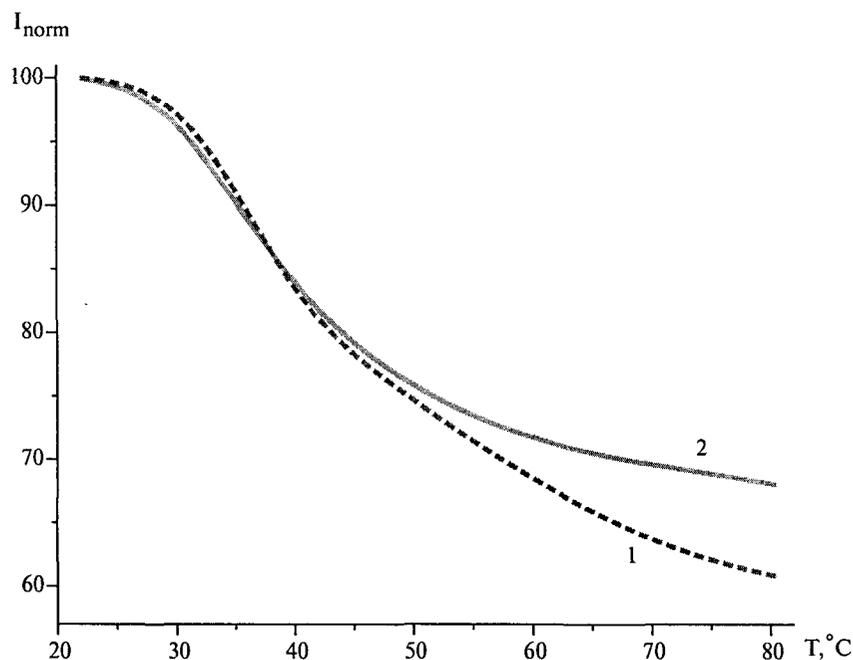


Рис. 4. ТМФ в воде, $3,3 \cdot 10^{-4}$ М, рН 7,0. Температурное тушение люминесценции мономеров (1, $\lambda_{\text{рег}} = 340$ нм) и стэкинг-димеров (2, $\lambda_{\text{рег}} = 410$ нм). Кр. 1 и 2 нормированы при $T_{\text{комн}}$

На рис. 4 представлены данные по температурному тушению люминесценции мономеров (полоса 338 нм, кр. 1) и стэкинг-димеров с полосой 410 нм (кр. 2) в области температур 20–80 °. Кривые нормированы при $T_{\text{комн}}$. Как и в случае аденина и аденозина (Рапопорт и др., 2006) кривые тушения для мономеров и агрегатов близки: они примерно совпа-

дают вплоть до ~ 50 °С, затем кривая для агрегатов идет несколько выше кривой для мономеров. Скорее всего, это означает, что температурное тушение для агрегатов и мономеров примерно одинаковое, и агрегаты совсем не диссоциируют вплоть до 80 °. Даже если предположить, что у агрегатов нет температурного тушения (что маловероятно), а все падение

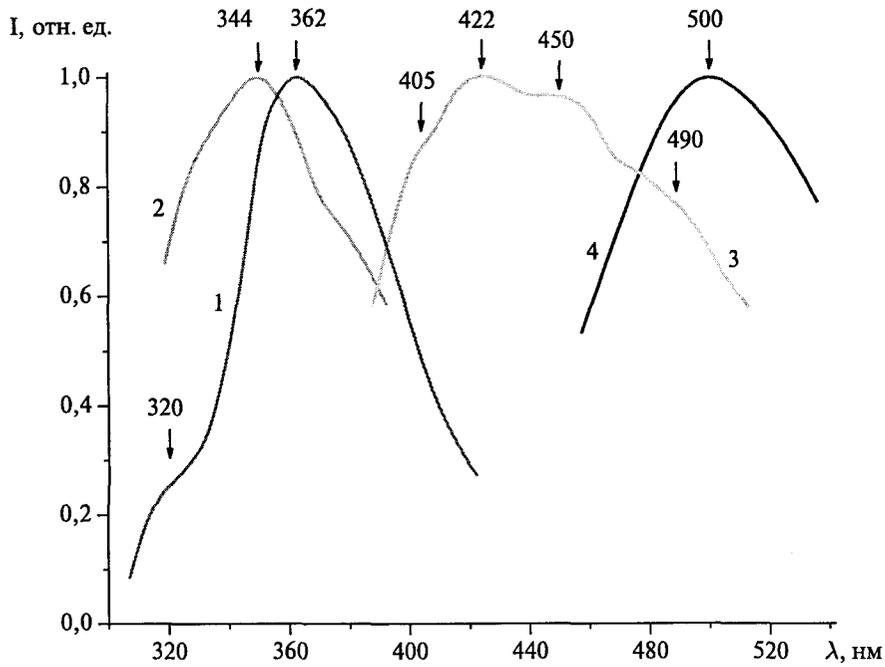


Рис. 5. ТМФ на кварце. Зависимость спектров люминесценции от длины волны возбуждения. $\lambda_{\text{возб}}$: 1 – 270 нм, 2 – 290 нм, 3 – 360 нм, 4 – 440 нм

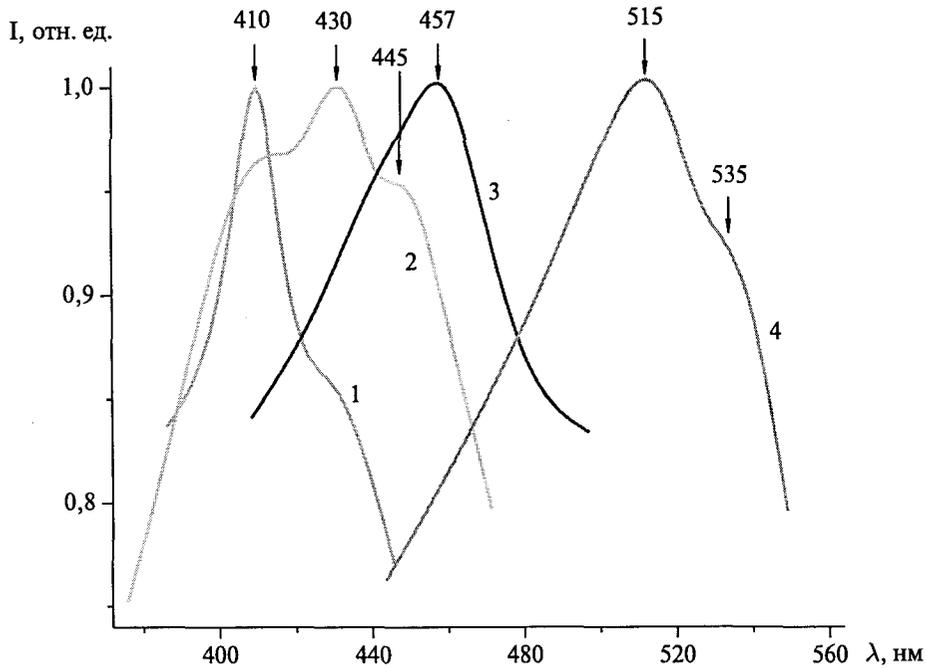


Рис. 6. Спектры люминесценции АМФ в воде ($7 \cdot 10^{-5}$ М, рН 7,0). 1 – $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм, 2 – $\lambda_{\text{возб}} = 340$ нм, 3 – $\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм, 4 – $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм

интенсивности обязано диссоциации агрегатов, то и в этом случае при 80° остаются недиссоциированными $\sim 70\%$ агрегатов. Таким образом, как и в случае аденина и аденозина по люминесценции обнаружены прочносвязанные стэкинг-димеры ТМФ, не диссоциирующие даже при 80° . Некоторое расхождение кр. 1 и 2 в области высоких температур связано, видимо, с ростом концентрации стэкинг-агрегатов

при прогреве, что было обнаружено нами ранее для аденозина.

На рис. 5 представлены данные по зависимости спектров люминесценции ТМФ, адсорбированного из водного раствора на кварцевом стекле, от длины волны возбуждения. Полученный после высыхания слой не подвергался дополнительной обработке. При возбуждении в области поглощения мономера ($\lambda_{\text{возб}} =$

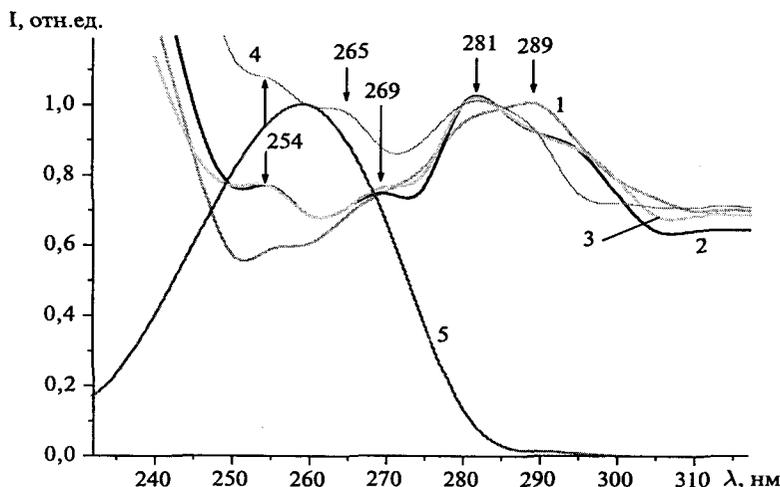


Рис. 7. Спектры возбуждения люминесценции АМФ в воде ($C \sim 1,5 \cdot 10^{-5}$ М, $pH \sim 7,0$). 1 – $\lambda_{per} = 410$ нм, 2 – $\lambda_{per} = 420$ нм, 3 – $\lambda_{per} = 435$ нм, 4 – $\lambda_{per} = 460$ нм, 5 – поглощение

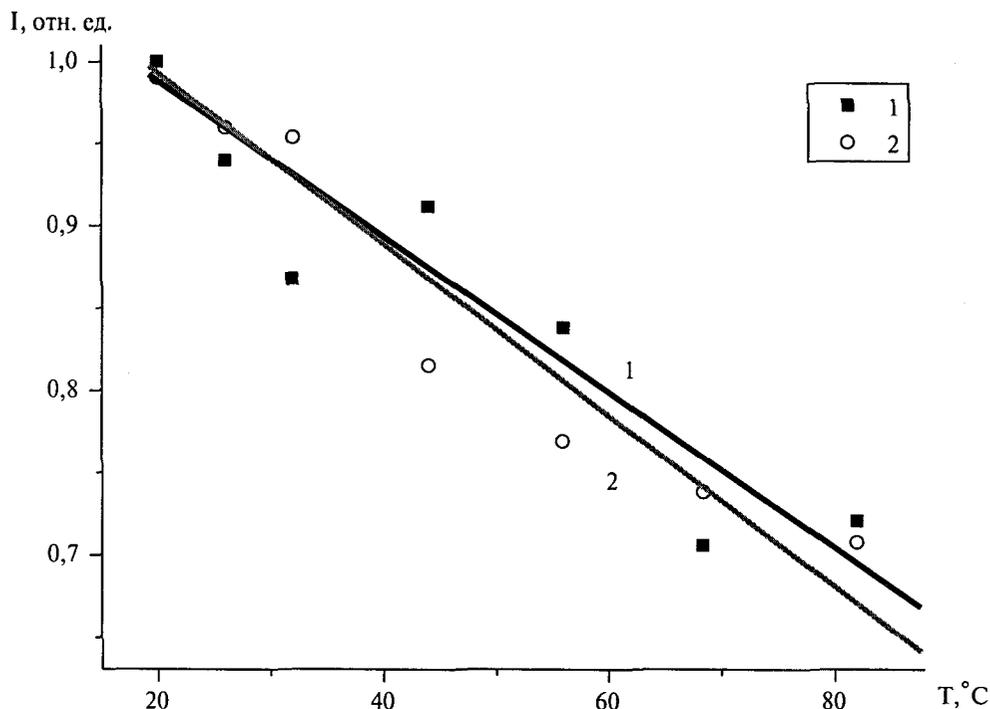


Рис. 8. АМФ в воде. Температурное тушение люминесценции мономеров 1, полоса 305 нм, $\lambda_{возб} = 260$ нм) и стэкинг-димеров (2, полоса 410 нм, $\lambda_{возб} = 320$ нм)

= 270 и 290 нм, кр. 1 и 2 соответственно) проявляются максимумы 344 и 362 нм и плечо у 320 нм. В случае раствора мы наблюдали лишь максимум у 338 нм (рис. 2, кр. 1, $\lambda_{возб} = 260$ нм). Полоса 320 нм, безусловно, принадлежит мономерным молекулам, полосы 344 и 362 нм, видимо, принадлежат агрегатам, но со слабым взаимодействием оснований. При возбуждении вне области полосы поглощения мономера (360 и 440 нм, кр. 3 и 4) наблюдались полосы с максимумами или плечами 405, 422, 450, 490 и 500 нм, близкие к полосам 410, 420, 450, 490 и 500 нм для

растворов (рис. 2а и 2б). Скорее всего, эти полосы относятся к прочносвязанным стэкинг-агрегатам со спектрами поглощения экситонного типа.

Аденозинмонофосфат

На рис. 6 представлены спектры люминесценции АМФ при концентрации $7 \cdot 10^{-5}$ М, $pH 7,0$, в зависимости от длины волны возбуждения в диапазоне 320–400 нм, то есть в области спектра, где отсутствует поглощение мономерных молекул. На спектраль-

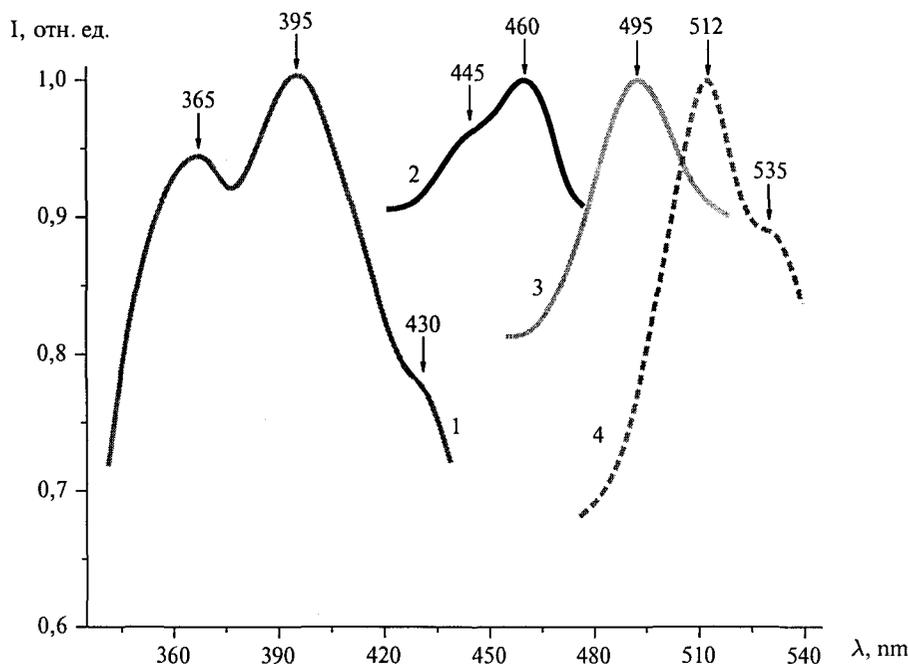


Рис. 9. АМФ на кварце. Зависимость спектров люминесценции от длины волны возбуждения. $\lambda_{\text{возб}}$: 1 – 260 нм, 2 – 300 нм, 3 – 320 нм, 4 – 340 нм

ных кривых проявляются максимумы или плечи при 410, 430, 445, 457, 515 и 535 нм. Максимумы 410 и 430 нм близки к максимумам 400 и 435 нм, обнаруженным для стэкинг-димеров аденозина, поэтому их, вероятно, также следует относить к стэкинг-димерам. Полосы 445, 457, 515 и 535 нм для аденозина не наблюдались и были отнесены к агрегатам АМФ, большим чем димеры.

На рис. 7 приведены спектры возбуждения люминесценции АМФ $C = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ для различных длин волн регистрации (410–460 нм), скорректированные на поглощение мономера. В спектрах рис. 7 обнаруживаются полосы с максимумами 254, 265 (269), 281 и 289 нм. Наличие в спектрах возбуждения АМФ сразу четырех полос мы связываем с наложением полос люминесценции 410 и 430 нм двух типов стэкинг-димеров, которое делает отнесение полос в спектре возбуждения несколько произвольным.

Полосы 254 и 281 отнесены нами по аналогии с полосами возбуждения 256 и 285 нм для аденозина к экситонным полосам стэкинг-димера первого типа (λ_{max} люминесценции 430 нм, экситонное расщепление 3900 cm^{-1}), а полосы 265 (269) и 289 нм – к экситонным полосам стэкинг-димера второго типа (λ_{max} люминесценции 410 нм, расщепление 3100 cm^{-1}). Величины экситонного расщепления 3900 и 3100 cm^{-1} соответствуют плотной упаковке аденина в стэкинг-димерах.

Температурная устойчивость стэкинг-димеров АМФ следует из данных по температурному тушению люминесценции мономеров (полоса 305 нм, $\lambda_{\text{возб}} = 260 \text{ нм}$) и стэкинг-димеров (полоса 410 нм, $\lambda_{\text{возб}} = 320 \text{ нм}$) (рис. 8). Прямые температурного тушения для мономеров и стэкинг-димеров практиче-

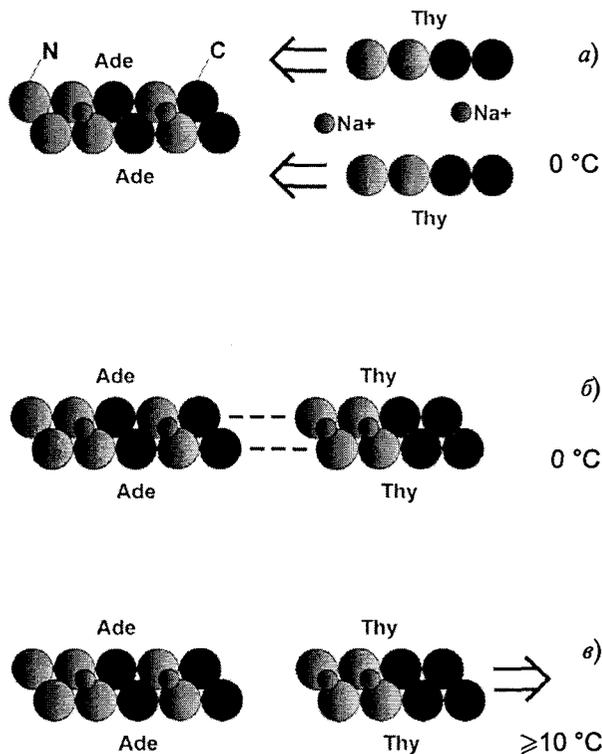


Рис. 10. Образование стэкинг-димера Thy из двух мономеров Thy на стэкинг-димере Ade с участием двух ионов Na^+ при $T \sim 0 \text{ }^\circ\text{C}$ и его развал на два стэкинг-димера при нагреве до $T \geq 10 \text{ }^\circ\text{C}$

ски совпадают, что, скорее всего, говорит о том, что стэкинг-димеры не диссоциируют даже при $80 \text{ }^\circ\text{C}$. И совершенно определенно можно сказать, что не менее 70 % стэкинг-агрегатов остаются недиссоцииро-

ванными при 80 °С (даже если для стэкинг-димеров совсем нет температурного тушения, что маловероятно).

Спектры люминесценции АМФ, адсорбированного на кварце, в зависимости от длины волны возбуждения, представлены на рис. 9. При возбуждении в области поглощения мономеров (260 нм, кр. 1) наблюдались максимумы при 365 и 395 нм и плечо 430 нм. При возбуждении 300–340 нм (кр. 2–4) наблюдались плечи 445 и 535 нм и максимумы 460, 495 и 512 нм. Все полосы, видимо, относятся к различным агрегатам и близки к полосам агрегатов АМФ в водном растворе.

Заключение

Для водных растворов Ade, Thy, Gua, Ura, Ado, Cud, AMP и TMP при концентрациях от $3 \cdot 10^{-5}$ М до $\sim 10^{-2}$ М и pH 7,0 обнаружены люминесцирующие стэкинг-агрегаты, близкие по свойствам стэкинг-агрегатам аденина и аденозина, описанным нами недавно (Panoport и др., 2006). Их полосы люминесценции имеют максимумы в области 400–600 нм, а спектры их возбуждения проявляют экситонное расщепление в области полосы поглощения мономеров, которое составляет $3000\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Это экситонное расщепление близко к расщеплению в спектрах возбуждения стэкинг-димеров аденина, аденозина в воде и тимина в ЭГ:Н₂О (Panoport и др., 2006, Eisinger, Lamola, 1969).

По температурному тушению люминесценции стэкинг-димеров в воде в сравнении с тушением люминесценции мономеров показано, что плотноупакованные стэкинг-димеры сохраняются при 80–90 °С по крайней мере на $\sim 70\%$, а скорее всего, даже не начинают диссоциировать при этой температуре. Поэтому такие стэкинг-димеры (и другие стэкинг-агрегаты) можно рассматривать в качестве прото-РНК и первых генетических матриц (Rapoport, 1995, Panoport и др., 2006).

Очень вероятно, что при низких температурах на стэкинг-димере аденина или АМФ будет образовываться стэкинг-димер тимина или ТМФ, что должно приводить к образованию короткого отрезка двойной спирали (дуплекса) (рис. 10). При подъеме температуры выше 65 °С, когда горизонтальные Н-связи уже рвутся (для poly(dA-dT) $T_{\text{плавл}} = 65 \text{ °С}$, а для более коротких олигонуклеотидов $T_{\text{плавл}}$ существенно ниже, например, 10 °С для олигонуклеотида из 8 нуклеотидов (Zenker, 1987)), такие дуплексы должны диссоциировать на два прочносвязанных стэкинг-димера: аденина и тимина (АМФ и ТМФ). При новом понижении температуры на каждом из стэкинг-димеров может образоваться новый стэкинг-димер комплементарного основания (нуклеотида), что приведет к удвоению количества первоначальных стэкинг-димеров

аденина и тимина (или их нуклеотидов) при втором подъеме температуры выше 65 °С и так далее. В случае экспериментального подтверждения этой схемы размножения прочносвязанных стэкинг-димеров и более высоких стэкинг-агрегатов аденина и АМФ можно будет говорить о том, что «миру РНК» предшествовал «мир прочносвязанных стэкинг агрегатов азотистых оснований нуклеиновых кислот и нуклеотидов». Первые экспериментальные подтверждения развала предполагаемых коротких дуплексов уже получены, что будет обсуждено в другой работе. Квантовомеханически (метод теории функционала плотности) получено значение энергии связи стэкинг-димера Ade с двумя ионами Na⁺, которое составляет ~ 2 эВ в газовой фазе (Крауклис и др., 2008), что качественно согласуется с экспериментально установленной устойчивостью стэкинг-димеров Ade.

Литература

- Zenker В. (1987) Принципы структурной организации нуклеиновых кислот // М: Мир. 584 с.
- Крауклис И. В., Чижов Ю. В., Рапопорт В. Л. (2008) Квантово-химическое исследование методом теории функционала плотности стэкинг-димеров аденина и тимина в газовой фазе и в водном растворе // Сб. под ред. В. И. Короткова «Самоорганизация сложных молекул. Свойства структур различного уровня организации». Изд. СПбГУ. 176 с.
- Рапопорт В. Л., Бакулев В. М. (1984) Спектральные проявления конформационной гетерогенности в цитидиновом динуклеотиде. Обнаружение фракции с сильным экситонным взаимодействием между основаниями // Молек. биология. 18. В. 2. С. 382–389.
- Рапопорт В. Л., Кононов А. И. (1988) Люминесцирующие конформеры аденилового динуклеотида с сильным экситонным взаимодействием между азотистыми основаниями // ДАН СССР. 298. В. 1. С. 231–235.
- Рапопорт В. Л., Малкин В. М. (2005) Фотохимическое обнаружение стопочной агрегации тиминовых хромофоров в водных растворах политимидиловой кислоты // Биофизика. 50. В. 6. С. 1013–1018.
- Рапопорт В. Л., Малкин В. М., Зорина С. В., Комаров С. М., Горючко В. В. (2006) Люминесцентное обнаружение прочносвязанных стэкинг-агрегатов аденина и аденозина в водных растворах – кандидатов на роль первых генетических матриц // ДАН. 406. 3. С. 402–406.
- Рапопорт В. Л. (рук.) (2006) Изучение прочносвязанных стэкинг-агрегатов нуклеотидов люминесцентным методом в связи с моделированием первичных стадий химической эволюции // Отчет по Программе № 18 фундаментальных исследований Президиума РАН «Проблемы зарождения биосферы Земли и ее эволюции».
- Рапопорт В. Л. (рук.) (2007) Люминесцентное и квантово-химическое исследование прочносвязанных стэкинг-агрегатов аденина и урацила в связи с моделированием первичных стадий химической эволюции // Отчет по Программе № 18 фундаментальных исследований Президиума РАН «Проблемы зарождения биосферы Земли и ее эволюции».

- днума РАН «Проблемы зарождения биосферы Земли и ее эволюции».
- Daniels M.* (1976) Excited States of the Nucleic Acids: Bases, Mononucleosides and Mononucleotides // In: Photochem. Photobiol. of Nucleic Acids. Ed. Wang S. I., N.Y., Acad. Press. **1**. P. 23–108.
- Eisinger J., Lamola A. A.* (1969) Mechanism of the Thymine Photodimerization // Molec. Photochem. **1**. P. 209–223.
- Joyce G. F., Schwartz A. W., Orgell L. E. and Miller S. L.* (1987) The case for an ancestral genetic system involving simple analogues of the nucleotides // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. **84**, 13. P. 4398–4402.
- Kasha M., Rawls H. R., El-Bayomi M. A.* (1965) The Exciton Model in Molecular Spectroscopy // Pure and Appl. Chem. **11**, 3. P. 371–392.
- Kononov A. I., Bakulev V. M., Rapoport V. L.* (1993) Exciton effects in dinucleotides and polynucleotides // J. Photochem. Photobiol. B: Biol. **19**. P. 139–144.
- Nielsen P. E., Egholm M., Berg R. H. and Buchardt O.* (1991) Sequence-selective recognition of DNA by strand displacement with a thymine-substituted polyamide // Science. **254**, 5037. P. 1497–1500.
- Powell J. T., Richards E. G. and Gratzer W. B.* (1972) The nature of stacking equilibria in polynucleotides // Biopolymers. **11**. P. 235–250.
- Rapoport V. L.* (1995) Specific Pairing in Stacked Nucleic Bases and Origin of Life // International Conference on Non-linear Dynamics, Chaotic and Complex Systems. Zaczopane, Poland. 7–12 Nov. Conference Abstracts. P. 226.

ХИМИЧЕСКИЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ В ФОТОМОДЕЛЯХ СИНТЕЗА АТФ

О. С. Неделина, О. Н. Бржевская, Е. Н. Дегтярёв, А. С. Зубков,
В. И. Артюхов, Л. А. Чернозатонский

Институт биохимической физики РАН
olga.nedelina@gmail.com

Методом ЭПР исследовано диссоциативное присоединение низкоэнергетических фотоэлектронов к $\Phi_{\text{неорг}}$ с образованием электрон-аддукта фосфата: $e + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow [\text{H}_2\text{PO}_4^-]^- \rightarrow \text{H} + \text{HPO}_4^{2-}$, маркером этого процесса служит спектр ЭПР атомарного водорода. Расчет методом DFT показал, что для моноаниона и дианиона фосфата захват электрона является энергетически выгодным. Моноанион фосфата с избыточным электроном относительно легко может его потерять, что указывает на возможность выполнения им электрон-транспортной функции. Данное взаимодействие рассматривается как абиогенная модель активации субстратов синтеза АТФ вторичными электронами, составляющими большую часть электронного пула в добиологической восстановительной атмосфере. Обнаруженные электронакцепторное и электронмедиаторное свойства фосфата представляют интерес для исследования механизма многих химических реакций, в которых участвует ортофосфат, в том числе синтеза АТФ, поскольку в зону реакции включается получаемый таким образом высокоактивный интермедиат.

Академик Э. М. Галимов сформулировал модель возникновения жизни, которая позволяет конкретизировать требования к содержанию химических форм начальной эволюции. В соответствии с ней «не рибонуклеиновые кислоты (РНК) или полипептиды, как принято, а молекула аденозинтрифосфата (АТФ) находится в истоке химического эволюционного процесса, приводящего к возникновению живого» (Галимов, 2001).

В физико-химической плаவில்не добиологической атмосферы принципиальная возможность абиогенного синтеза АТФ, равно как и другой органики, априорно не вызывает сомнений, что и показывают соответствующие модели, регулярно возобновляемые со времен С. Поннамперумы (*Ponnamperuma et al.*, 1963).

В условиях повышенной температуры раскаленной первичной атмосферы, электрических разрядов, повышенной радиации и интенсивного УФ-облучения, воздействия электронов с различной кинетической энергией количество образующихся суперактивных химических интермедиатов, как показывает радиационная химия, практически бесконечно, при их наличии в среде любой химический синтез становится реальным событием. На этой основе можно сформулировать опять же великое множество вполне обоснованных умозрительных теоретических схем механизма синтеза любой связи. Правомерность каж-

дой из них в идеале определяется экспериментальным выявлением кинетически зависимых активных химических интермедиатов, конкретных для исследуемой реакции.

Как показывает анализ химических, в том числе препаративных реакций синтеза АТФ (см. обзор (Неделина, 1997)), для заключительного этапа самосборки АТФ из АДФ и $\Phi_{\text{неорг}}$, т. е. эндергонической реакции фосфорноэфирной конденсации (ее эндергоничность задана неспособностью фосфатных фрагментов к полимеризации в силу наличия π -связей между атомами Р и О), число ведущих реакцию высокоактивных интермедиатов вполне ограничено: для любого из них это соединение с активированной фосфорильной группой $\text{RO} \sim \text{PO}_3\text{H}_2$ (фосфорилирующий реагент) или его аналоги $^+\text{H}_2\text{O} \sim \text{PO}_3\text{H}_2$, $\text{Me}^{2+}\text{O} \sim \text{PO}_3\text{H}_2$, окисленный фосфат $\text{HO} \sim \text{O} \sim \text{PO}_3\text{H}_2$ (надфосфорная кислота), или с элиминированной связью $\text{OH} - \text{метафосфат} [\text{PO}_3]^-$, восстановленный фосфат-фосфит HPO_3H_2 или анион- и катион-радикалы реагентов, обладающие высокой нуклеофильной и электрофильной потенциальностями. Соответствующие катализаторы, т. е. конденсирующие реагенты, ослабляя или разрывая связь с плохо уходящей группой OH , способствуют формированию из исходного реагента (мономера) его активированного поляризованного производного с демаскированным зарядом на реакционном центре, т. е. химического интермедиата – электрофила, нуклеофила, карбокатиона или свободного радикала. При наличии в среде любого из этих интермедиатов фосфорилирование становится реальным событием (Неделина, 1997).

Следует отметить, что именно реакции конденсации, коей и является синтез АТФ из АДФ и $\Phi_{\text{неорг}}$,

Исследования проведены при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 18 «Проблемы зарождения биосферы Земли и ее эволюции» и Программы ОХНМ-РАН № 1.

сыграли основополагающую роль в возникновении жизни на Земле, поскольку конденсация синтезированных в первичной атмосфере мономеров предопределила образование сложных биохимических конгломератов и возможность их организации (Галлимов, 2001).

В условиях восстановленной атмосферы энергетическое суммарное воздействие так велико и разнородно, что практически не существует никаких ограничений ни для разрыва, ни для образования любых химических связей, и проблема не в синтезе, а в стабилизации искомого соединения. Очевидно, что стабилизация будет повышаться при фокусировании энергетического воздействия непосредственно на конгломерат реагент-катализатор, что снижает агрессивность среды, сохраняя таким образом интермедиат для проведения реакции.

Поскольку в абиогенных модельных синтезах основной акцент сосредоточен на моделировании какого-либо одного из условий ранних этапов эволюции, например, восстановительной атмосферы, создаваемой различными видами энергетического воздействия (радиационным и УФ-излучением, видимым светом, высокой температурой, электрическими разрядами), возможно инструментальное определение интермедиатов, получаемых при каждом из воздействий.

Под воздействием ионизирующей радиации и УФ ($\lambda \leq 190$ нм) энергия поглощается всеми реагентами синтеза АТФ: нуклеотидом, неорганическим фосфатом, включая растворитель воду, с образованием множества возбужденных состояний, электронов разных энергий, свободных радикалов, активно взаимодействующих друг с другом. При УФ-облучении $\lambda \geq 240$ –260 нм, ниже порога возбуждения воды и $\Phi_{\text{неорг}}$, энергия поглощается только нуклеотидом с образованием его возбужденного состояния с последующей генерацией его свободных радикалов и иницированием других радикалов. Показано, что при 77 К в водных растворах аденина (Аде) в присутствии неорганического фосфата ($\Phi_{\text{неорг}}$) наряду с фотосенсибилизированным образованием нуклеотидных и фосфатных радикалов происходит образование свободных радикалов OH^\cdot и атомов водорода H^\cdot (Лозинова и др., 2007). При освещении длинноволновым УФ $\lambda \geq 320$ нм, ниже порога возбуждения нуклеотида, первичными реагентами являются возбужденное состояние хромофора-сенсибилизатора и/или фотоинжектированные им низкоэнергетические электроны, именно их взаимодействие с субстратами синтеза АТФ может дать искомые интермедиаты.

Существует солидная база фотохимических моделей синтеза АТФ (Гончарова, Евстигнеев, 1977; Кальвин, 1964; Крицкий и др., 2007; Лозинова и др., 1983; Ясников и др., 1986; Blackburn, Cohen, 1969; Fox, Adachi, 1978). Исследования интермедиатов в поле фотосенсибилизированного синтеза АТФ позволяют

прогнозировать «защищенные» механизмы синтеза АТФ в абиогенных условиях, поскольку при освещении длинноволновым УФ и видимым светом, не поглощаемым субстратами реакции, осуществляется фокусирование энергетического воздействия на молекулу субстратов АДФ и фосфата через поглощение энергии молекулой фотосенсибилизатора, первичными реагентами при этом являются возбужденное состояние хромофора и/или фотоинжектированные им электроны, именно их взаимодействие с субстратами синтеза АТФ может дать активированные реагенты и/или потенциальные интермедиаты, в некоторых из фотомоделей экспериментально определены потенциальные интермедиаты, получаемые при фотовзаимодействии фотосенсибилизатора с АДФ и $\Phi_{\text{неорг}}$: анион-радикал АДФ (Лозинова и др., 1983, 1988), катион-радикал АДФ (Lin et al., 2000; Lu et al., 2000a, b), электрондефицитный радикал фосфата (Гончарова и др., 1980); замещенные фосфаты, образованные при генерации катион-радикального центра (Brinigar, Wang, 1964; Wang, 1970; Glass et al., 1974, Wenqing et al., 1999; Неделина, 1997). Более того, обнаружен кинетически зависимый катион-радикальный центр, сенсибилизированный флавином и взаимодействующий с $\Phi_{\text{неорг}}$ в ферментативной фотореакции (Tittman, et al., 2005).

Достоверное инструментальное определение получаемых интермедиатов позволяет комбинировать возможные пути их реакций в тех или иных механистических терминах.

В настоящей работе представлены данные по определению нового потенциального интермедиата в этой реакции – электрон-аддукта фосфата – моноаниона фосфата $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, захватившего низкоэнергетический электрон. В биологически значимых замороженных матрицах, моделирующих среду УФ-фотосинтеза АТФ, помимо свободных радикалов аденозиндифосфата, нами обнаружены и исследованы фотоиндуцированные фосфатзависимые спектры ЭПР атомарного водорода, маркера диссоциативного захвата низкоэнергетических (ниже порогов ионизации и возбуждения акцепторов) электронов фосфатом (NaH_2PO_4) в водных средах $e^- + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow [\text{H}_2\text{PO}_4^-]^\cdot \rightarrow \text{H} + \text{HPO}_4^{2-}$.

Наблюдаемая нами диссоциация атомарного водорода, вызванная низкоэнергетическими электронами, по-видимому осуществляется через механизм образования короткоживущих электрон-аддуктов (отрицательных анионов, метастабильных анионов, резонантов) с последующим переносом энергии и электронной плотности в направлении разрываемой ослабленной связи с образованием стабильных продуктов (свободного радикала и аниона): $e^- + \text{M} \rightarrow [\text{M}]^\cdot \rightarrow \text{R} + \text{X}^-$ (Ingolfsson et al., 1996; Simons, 2005). Образование таких электрон-аддуктов с диссоциацией атома водорода экспериментально показано методом масс-спектропии резонансного захвата электронов для многих соединений, содержащих OH -груп-

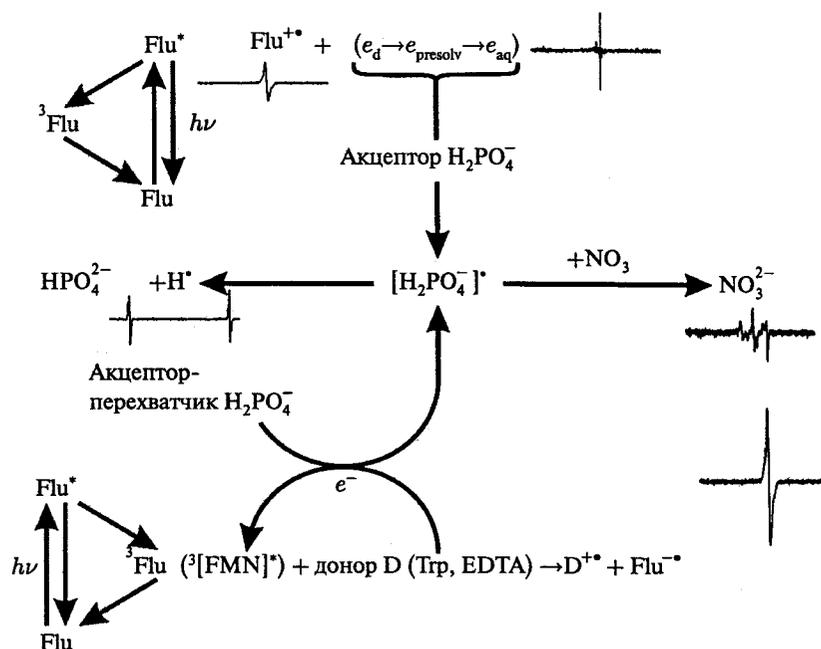


Схема 1

пы (Ptasinska et al., 2003; Pelc et al., 2002, Vasil'ev et al., 2001, 2006; Sommerfeld, 2007). Особенно интенсивно используется эта концепция в быстро развивающейся области исследований, связанной с точечным присоединением электронов низкой энергии к одному из фрагментов ДНК (основание, дезоксирибоза, фосфат), приводящим к свободнорадикальной диссоциации связи С–О–Р (Boudaiffa et al., 2000; Berdys et al., 2004; Konig, 2006; Pan, Sanche, 2006; Simons, 2005; Tonzani, Greene, 2006a, b).

Нами было проведено специальное экспериментальное и теоретическое исследование возможности диссоциативного захвата низкоэнергетических фотоэлектронов моноанионом фосфата (NaH_2PO_4) в водных замороженных средах. В данных условиях в отличие от методов масс-спектрометрии критерием этого процесса может служить обнаружение спектра ЭПР атомарного водорода.

Взаимодействие электрона с молекулами исследуется различными методами и преследует самые разнообразные цели, от выяснения структуры молекулы до исследования деструктивных механизмов в тех или иных технологических процессах. Принцип методов состоит в регистрации продуктов взаимодействия электронов заданной энергии, генерируемых тем или иным путем, с акцепторной молекулой, представляющей интерес, а также расход (убыль) электронов в этом процессе.

Направление и механизм переноса низкоэнергетического электрона очень удобно анализировать на примере фотохимических реакций. Коротким импульсом света легко создать в растворе значительную концентрацию молекул в возбужденном состоянии, которые будут играть роль донора моноэнергетических электронов (Теренин, 1967), определение продуктов

фотопереноса каким-либо спектральным методом позволяет судить о донорно-акцепторных свойствах исследуемых реагентов.

На схеме 1 показан алгоритм наших исследований, в которых источником с высоким квантовым выходом моноэнергетических электронов, инжектируемых в замороженную среду (77 К), служили специально подобранные флуорофоры Flu. Электроны с энергией $\leq 4,5$ эВ получали при фотоионизации флуорофоров триптофана, ацетата, ферроцианида; $\leq 4,0$ эВ – НАДН, пирена, фенотиазина; полоса поглощения примененных нами флуорофоров лежит вне полосы поглощения воды и фосфата, что позволяет наблюдать продукты захвата именно низкоэнергетического электрона, не осложненного реакциями разложения воды и прямым фотолизом связи: $\text{HOX} \rightarrow \text{H} + \text{O}^\bullet\text{X}$, т. е. побочными реакциями, в которых может образовываться атомарный водород. На схеме 1 жирным шрифтом обозначены интермедиаты фотопротекции, контролируемые методами ЭПР (катион-радикал флуорофора, стабильный анион-радикал акцептора-перехватчика электрона, атом водорода, электрон), флуоресценции (возбужденное состояние), наносекундного лазерного фотолиза (электрон, катион-радикал флуорофора).

При сведении исследования к фотовзаимодействию только двух партнеров – низкоэнергетического фотоинжектированного электрона и моноаниона фосфата – фосфат-зависимый атом водорода также обнаруживается, что свидетельствует о возможности образования электрон-аддукта фосфата, т. е. о его способности акцептировать электрон и в узком энергетическом диапазоне метаболических реакций. Заметим, что, по-видимому, механизм диссоциативного

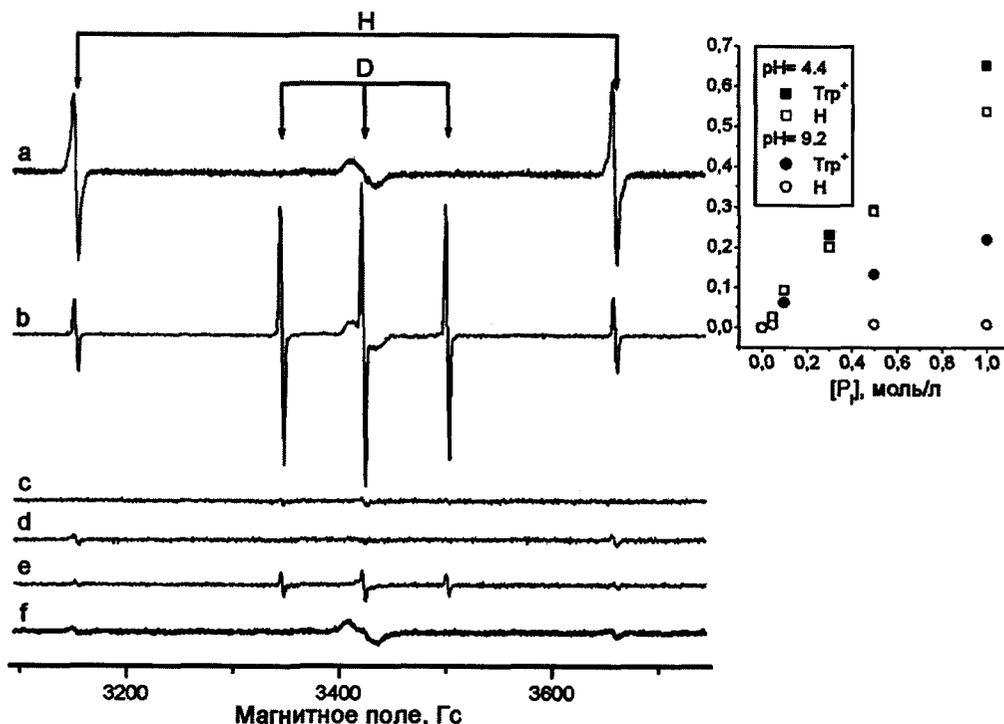


Рис. 1. Спектры ЭПР, полученные при 77 К после УФ-облучения растворов: а – триптофан и H_2PO_4^- в H_2O ; б – то же в D_2O ; с, д – H_2PO_4^- в H_2O ; е – то же в D_2O ; ф – то же, что а ($C_{\text{Trp}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 0,5 \text{ M}$, $\text{pH} = 4,5$ в а, б, с, д, е и $\text{pH} = 9,2$ в ф). СВЧ мощность 2 мВт, амплитуда модуляции 3 Гс. Время УФ-облучения лампой ДРШ-1000 – 8 мин, а, б, с, ф – $\lambda > 240 \text{ нм}$; д, е – без фильтра

захвата электрона моноанионом фосфата действует не только для реакций возбужденных молекул, но и для реакций, протекающих в основном электронном состоянии, т. е. может быть инициирован не только светом или радиацией, но и донорно-акцепторным переносом электрона в темновых процессах. Моделью темнового процесса послужили опыты с электронным переносом с триптофана на триплет флавина в условиях отсутствия фотоинжектированных электронов (нижняя часть схемы 1). Атом водорода или дейтерия в этих условиях регистрируется только в присутствии фосфата и исчезает в присутствии перехватчика электрона KNO_3 (нижняя часть схемы 1).

На рис. 1 показаны спектры ЭПР катион-радикала флуорофора и атомарного водорода (дейтерия при изотопном замещении), получаемые при фотолизе триптофана в отсутствие и в присутствии H_2PO_4^- или D_2PO_4^- . Спектры ЭПР атомарного водорода или дейтерия наблюдаются только при совместном присутствии флуорофора и H_2PO_4^- или D_2PO_4^- при облучении $\lambda > 240 \text{ нм}$ при 77 К, причем с увеличением концентрации фосфата возрастает как выход катион-радикала флуорофора триптофана, так и атома водорода, что соответствует соотношению

$$\text{Flu}^* + \text{H}_2\text{PO}_4^- (\text{акцептор}) \rightarrow [\text{H}_2\text{PO}_4^-]^* \rightarrow \text{H}^* + \text{HPO}_4^{2-}.$$

Отсутствие моноаниона фосфата как акцептора электрона в щелочной области приводит к исчезновению спектра атома водорода и снижению интенсивности центрального сигнала катион-радикала флуорофора.

В экспериментах, обозначенных на схеме 1, инструментально прослежены некоторые стадии трансформации фотоинжектированного электрона, а именно выход с флуорофора в среду и взаимодействие с фосфатом в качестве акцептора – методами наносекундного лазерного фотолиза (исследование кинетики реакций гидратированного электрона с анионами фосфата (Левин и др., 2007)), фотолюминесценции (акцепторное тушение фотолюминесценции моноанионом фосфата (Бржевская и др., 2008)), методом ЭПР (исчезновение спектра ЭПР свободного электрона с одновременным появлением атома водорода, регистрация спектров атома водорода только в совместном присутствии флуорофора и акцептора моноаниона фосфата, эквимоллярность концентраций катион-радикала флуорофора и атома водорода (рис. 1) (Десярѳев и др. 2006, Бржевская и др., 2005, 2008)).

Полученные данные позволяют предположить, что действительно имеет место фотоперенос фотоинжектированного низкоэнергетического электрона на моноанион фосфата, иначе говоря, восстановительное внедрение электрона в молекулу фосфата с последующей диссоциацией атомарного водорода: $e + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow [\text{H}_2\text{PO}_4^-]^* \rightarrow \text{H} + \text{HPO}_4^{2-}$.

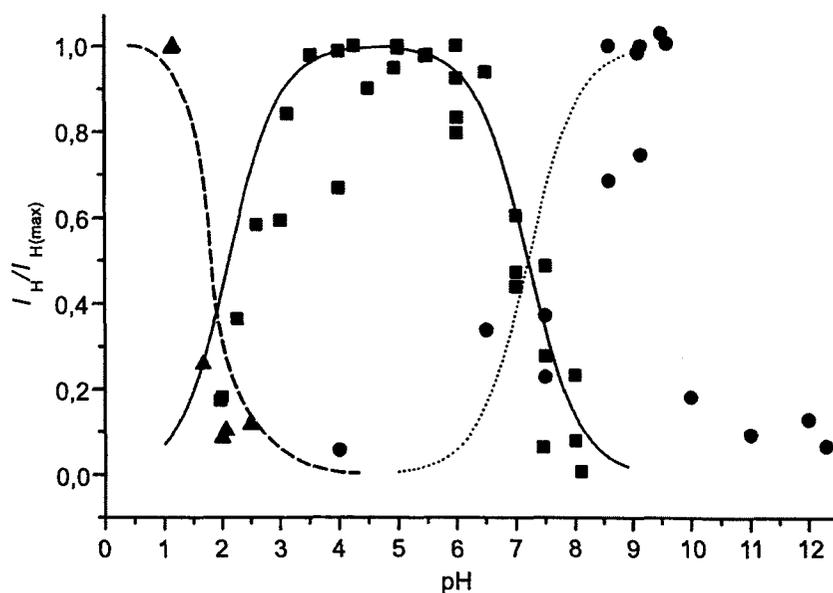


Рис. 2. Зависимость приведенного выхода атомов H от pH при УФ-облучении ($\lambda > 240$ нм) 0,5M растворов различных оксикислот в воде при 77 K (\blacktriangle – H_2SO_4 ; \blacksquare – H_3PO_4 ; \bullet – H_3BO_3). Условия регистрации спектров ЭПР – см. рис. 1

На рис. 3 представлена интенсивность спектра ЭПР атома водорода в среде с разными флуорофорами ($\lambda \geq 240$ нм и $\lambda \geq 310$ нм), показывающая, что вне зависимости от природы флуорофоров в присутствии ортофосфата атомы водорода наблюдаются преимущественно в слабокислой области pH, близкой к pK_a (2,15 и 6,82), где сосредоточены моноанионы фосфата $H_2PO_4^-$. По-видимому, это обусловлено поляризацией связи O–H вблизи значений pK_a . Действительно, для оксикислот с pK_a в кислой (серная кислота –2,8 и 1,92) или щелочной (борная кислота 9,24; 12,74; 13,8) областях атом водорода обнаруживается преимущественно в этих диапазонах pH, что соответствует диссоциативному захвату электрона группой –OH: $e + X-OH \rightarrow H + X-O^-$, а не гомолитической диссоциации $X-OH \rightarrow H + X-O^\cdot$; поскольку мы не обнаружили следов как электрон-дефицитных, так и электрон-избыточных стабилизированных ион-радикалов фосфата, образующихся при его взаимодействии с электронами, энергия которых превышает порог возбуждения и ионизации.

В наших опытах (рис. 3, 4) получено свидетельство того, что продукты диссоциативного захвата электрона могут выступать донорами в реакциях со вторичными акцепторами электрона. Например, фотосенсибилизированный ЭПР спектр NO_3^{2-} отчетливо проявляется только в присутствии моноаниона фосфата параллельно с исчезновением атома водорода, и его интенсивность зависит от его концентрации, что предполагает $e + H_2PO_4^- \rightarrow [H_2PO_4^-]^\cdot \rightarrow NO_3^{2-}$, а не прямой захват электрона $e + NO_3^- \rightarrow NO_3^{2-}$, такое же опосредованное фосфатом появление сигнала от ванадила (IV) наблюдается в присутствии ванадата (V).

Очевидно, что метод ЭПР визуализирует канал расхода фотоинжектированного электрона (или какой-то из его форм релаксации до e_{aq}) на диссоциативное присоединение $e^- + H_2PO_4^- \rightarrow [H_2PO_4^-]^\cdot \rightarrow H^\cdot + HPO_4^{2-}$ или $e + X-OH \rightarrow H + X-O^-$ (для борной и серной кислот) в противоположность гомолитическому разрыву связи H–X, наблюдаемому при радиоллизе и коротковолновом фотоллизе для кислот Бренстеда (Kevan et al., 1964).

Такой тип взаимодействия должен играть ключевую роль в биохимических системах, так как наличие электронных акцепторов особенно значимо для электрон-регулируемых ферментативных реакций.

Для фотохимической модели синтеза АТФ роль атомарного водорода и свободного электрона представляет особый интерес, поскольку ортофосфат, фиксирующий его, является субстратом реакции.

Расчет методом DFT показал, что для моноаниона и дианиона фосфата захват электрона является энергетически выгодным. Моноанион фосфата с избыточным электроном относительно легко может его потерять, что указывает на возможность выполнения им электрон-транспортной функции.

Общая план-схема расчётов для обеих молекул представлена на схеме 2.

На этой схеме узловыми элементами являются различные формы оксикислоты, для каждой из которых нами была рассчитана энергия и оптимизирована конфигурация (найден геометрическое строение, соответствующее минимуму потенциальной энергии).

От формы А к форме Б проведена стрелка, если были найдены какие-либо энергетические характе-

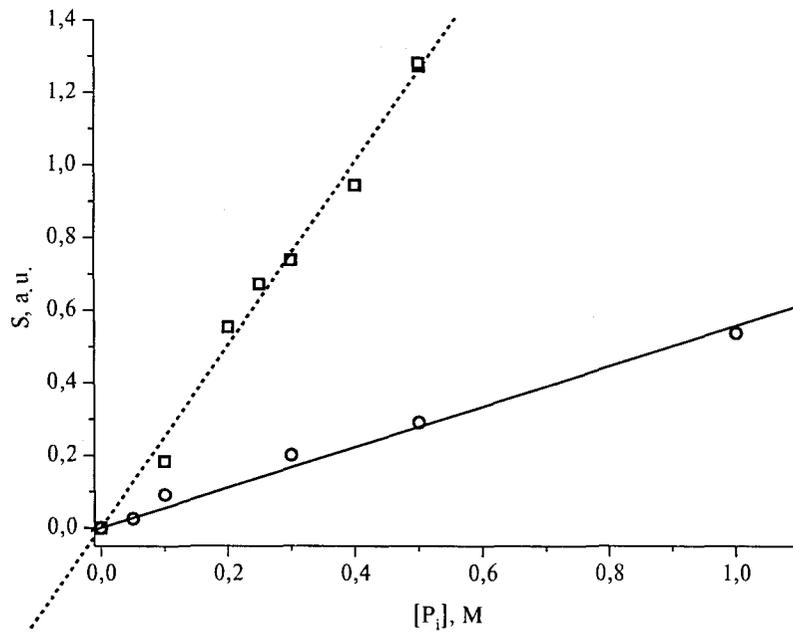


Рис. 3. Зависимость выхода атомов H и NO_2 в системах $\text{Tp} + \text{P}_i$ и $\text{Tp} + \text{P}_i + \text{KNO}_3$ от концентрации фосфата при $\text{pH} = 5,0$. (\circ – H, \square – NO_2 ; сплошной и пунктирной линией представлены линейные аппроксимации соответствующих зависимостей). Температура УФ-облучения образцов и регистрации спектров ЭПР 77 К. По оси ординат приведены двойные интегралы спектров ЭПР атомов H и NO_2 . Концентрации реагентов: $\text{Tp} - 5 \cdot 10^{-4}$, $\text{P}_i - 0,5$ и $\text{KNO}_3 - 0,01$ М соответственно

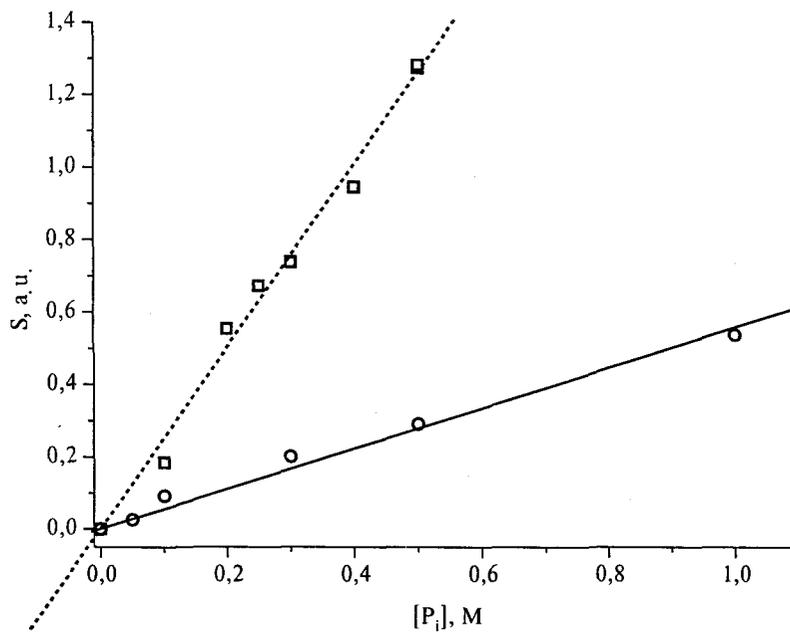


Рис. 4. Зависимость приведенного выхода атомов H и NO_2 от pH при УФ-облучении ($\lambda > 240$ нм) 0,5 М раствора P_i в присутствии Tp и KNO_3 в воде при 77 К (\circ – H, \square – NO_2 ; сплошной и пунктирной линией представлены молярные доли H_2PO_4^- и HPO_4^{2-}). Концентрации реагентов: $\text{Tp} - 5 \cdot 10^{-4}$, $\text{P}_i - 0,5$ и $\text{KNO}_3 - 0,01$ М соответственно

Таблица 1

	VEA , эВ	AEA , эВ	VDE , эВ	ADE , эВ	ΔH_{H^+} , эВ	$\Delta H_{\text{H}^{\bullet}}$, эВ
H_2PO_4^-	-0,97	-1,10	7,16	6,69	2,30	4,82
$\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$	-	-	1,45	1,10	2,62	0,49
HPO_4^{2-}	-0,75	-0,78	5,59	5,43	-	-

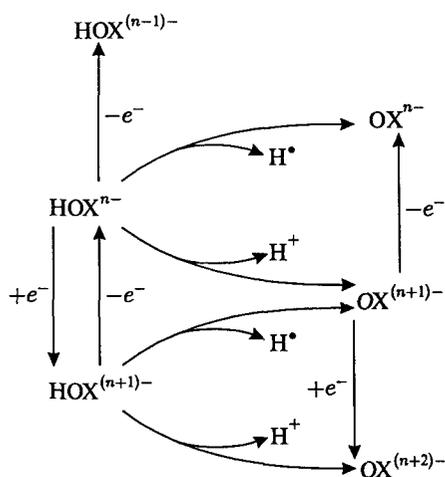


Схема 2

ристики процесса, в ходе которого оксикислота из формы А переходит в форму Б. Стрелка с подписью « $+e^-$ » обозначает процесс захвата электрона, с подписью « $-e^-$ » – его отрыва. Стрелка с ответвлением, ведущим к « H^+ », обозначает процесс отрыва протона, к « H^\bullet » – атома водорода.

Для захвата электрона формой А с образованием формы Б были рассчитаны вертикальное и адиабатическое сродство к электрону формы А. Чтобы найти вертикальное сродство к электрону (VEA), мы оптимизировали конфигурацию формы А и вычисляли энергию формы А в этой конфигурации E_{Aopt} . Затем к ней, не меняя геометрии молекулы, добавляли один электрон (получалась форма Б) и вычисляли энергию получившейся формы E_B . Разность найденных энергий и считалась вертикальным сродством к электрону: $VEA = E_B - E_{Aopt}$. Чтобы найти адиабатическое сродство к электрону (AEA), мы также оптимизировали конфигурацию формы А и вычисляли энергию формы А в этой конфигурации E_{Aopt} . Затем мы оптимизировали конфигурацию формы Б и вычисляли энергию формы Б в этой конфигурации E_{Bopt} . Разность этих двух энергий и считалась адиабатическим сродством к электрону: $AEA = E_{Bopt} - E_{Aopt}$.

Аналогичным образом вычислялись адиабатическая и вертикальная энергии отрыва электрона (ADE и VDE соответственно) от формы А для процесса отрыва электрона от формы А с образованием формы Б, с одной лишь разницей: при нахождении вертикальной энергии отрыва электрона мы не добавляли электрон к оптимизированной конфигурации формы А, а отнимали его.

Также были найдены энергетические эффекты реакций отщепления: 1) протона по схеме $AH^{n-} \rightarrow A^{(n+1)-} + H^+$ (по уравнению $\Delta H_{H^+} = E_{A^{(n+1)-}} + E_{H^+} - E_{AH^{n-}}$); 2) атома водорода по схеме $AH^{n-} \rightarrow$

$\rightarrow A^{n-} + H^\bullet$ (по уравнению $\Delta H_{H^\bullet} = E_{A^{n-}} + E_{H^\bullet} - E_{AH^{n-}}$).

Энергии всех входящих в уравнения форм оксикислоты вычислялись при соответствующих оптимизированных конфигурациях. Энергия атома водорода рассчитывалась напрямую, в то время как энергия протона вычислялась как разница энергий иона оксония H_3O^+ и молекулы воды H_2O в соответствующих оптимизированных конфигурациях по формуле $E_{H^+} = E_{H_3O^+} - E_{H_2O}$, что учитывало его сольватацию в растворе.

Минимумы энергий молекул были найдены и рассчитаны методом DFT, используя приближение B3LYP (Becke, 1993) и базис aug-cc-pVDZ (Woon, Dunning, 1993), в программе Gaussian 03 (Frisch et al., 2004). Влияние водного окружения учитывалось с использованием модели поляризуемого континуума (Cossi et al., 2002).

В серии расчётов для фосфата за HOX^{n-} был принят моноанион фосфата $H_2PO_4^-$. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таким образом, для моноаниона и дианиона фосфата захват электрона является энергетически выгодным. Моноанион фосфата с избыточным электроном относительно легко может его потерять, что указывает на возможность выполнения им электрон-транспортной функции. Энергия отщепления атома водорода для него составляет всего около 0,5 эВ, что является величиной порядка энергии водородной связи в воде; кроме того, энтропийный вклад за счёт высвобождения атома водорода должен дополнительно понижать этот барьер.

Найденная нами конфигурация моноаниона фосфата, соответствующая минимуму его потенциальной энергии, представлена на рис. 5 а.

Эта конфигурация немного отличается от найденной в работе (Wang et al., 2001), что объясняется различиями в среде, для которой производился расчёт. В этой работе вычисления были выполнены для молекулы, находящейся в вакууме, а в данной работе – для молекулы, находящейся в воде. Помимо конфигурации, это сказалось на значении энергии отрыва электрона, которая для моноаниона фосфата составила 4,92 эВ, что меньше полученного нами значения 6,69 эВ.

В серии расчётов для аниона борной кислоты за HOX^{n-} была принята молекула $B(OH)_4^-$ ($H_3BO_3 + OH^- \rightarrow B(OH)_4^-$). Для этой молекулы было найдено три минимума энергии. Глобальный минимум указан на рис. 5 б. Все связи О–Н имеют одинаковую длину, как и связи В–О (поэтому указаны длины только одной связи каждого вида). Первый локальный минимум изображён на рис. 5 в. Его энергия на-

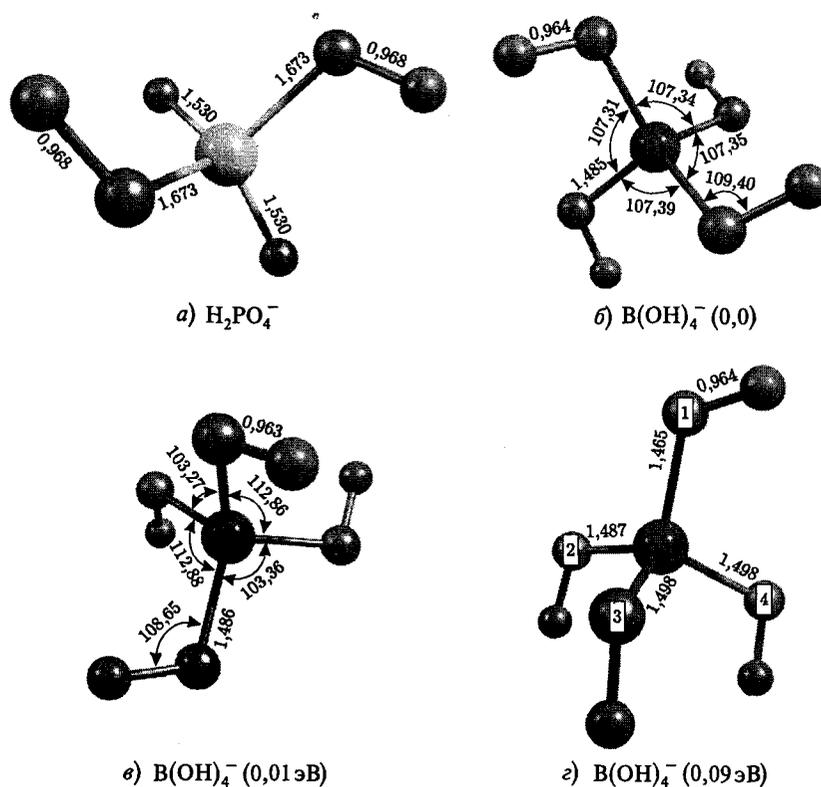


Рис. 5. Оптимизированные конфигурации для моноаниона фосфата (а) и аниона борной кислоты (б-г)

0,01 эВ выше глобального минимума. Второй локальный минимум приведён на рис. 2 г. Его энергия на 0,09 эВ выше глобального минимума.

В конфигурации, изображённой на рис. 5 б, все атомы водорода идентичны, а значит, энергетика отрыва любого из них будет одна и та же. Аналогично дело обстоит с конфигурацией на рис. 5 в. А вот конфигурация г имеет три «различных» атома водорода (атомы, имеющие связи с кислородами номер 3 и 4 идентичны), энергия отрыва которых может быть разной. Эта конфигурация наиболее интересна для нас, так как она соответствует глобальному минимуму энергии бората с избыточным электроном. При вычислении энергии отрыва атома водорода оптимизировались только конфигурации, образующиеся при отрыве атомов водорода от атомов кислорода номер 2 и 3 конфигурации г. Энергии отрыва для этих двух атомов составили 1,74 и 1,75 эВ, соответственно.

Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

	VEA, эВ	AEA, эВ	VDE, эВ	ADE, эВ	ΔH_{H^+} , эВ	ΔH_{H^*} , эВ
$\text{B}(\text{OH})_4^-$	-0,81	-0,96	6,89	6,31	-	-
$\text{B}(\text{OH})_4^{2-}$	-	-	1,09	0,96	-	1,75

Таким образом, можно видеть, что для бората захват электрона тоже энергетически выгоден, что подтверждает эксперименты, в которых борат аналогично фосфату взаимодействует с электроном по механизму диссоциативного захвата с образованием атомарного водорода. Однако, незначительное, казалось бы, укорачивание связи O–H в анионе бората по сравнению с моноанионом фосфата приводит к заметному увеличению энергии отрыва атома водорода, что также коррелирует с экспериментом, в котором при облучении на больших длинах волн (при меньшей энергии фотоинжектированных электронов) в системе с боратом сигналы водорода пропадают. Видимо, это обусловлено тем, что энергии электронов оказывается недостаточно для преодоления потенциального барьера реакции отрыва атома водорода.

Подводя итог, можно сказать, что проведённые теоретические исследования полностью коррелируют с экспериментальными работами и тем самым подтверждают предложенную в них модель взаимодействия оксикислот с низкоэнергетическим электроном, критерием которого служит обнаружение атома водорода.

Обнаружение электрон-акцепторной функции фосфата позволяет предположить, что роль фосфатов в метаболизме определяется не только гетеролитическими реакциями, движущей силой которых служат электрофильность атома четырехкоординированного фосфора в замещенных фосфатах и/или

нуклеофильность атомов кислорода в ортофосфате, но и способностью встраиваться в метаболические цепи транспорта электронов, обеспечивая катализ эндергонических реакций, в том числе синтез АТФ.

Литература

- Бржевская О. Н., Дегтярёв Е. Н., Левин П. П., Лозинава Т. А., Неделина О. С. (2005) Фотосенсибилизированные биологическими кофакторами атомы водорода в замороженных водных фосфатсодержащих средах // Докл. Акад. Наук. Т. 405. С. 259–264.
- Бржевская О. Н., Дегтярёв Е. Н., Журавлева Т. С., Зубков А. С., Клименко И. В., Шекшеев Э. М., Неделина О. С. (2008) Диссоциативный захват фотоэлектронов как модель акцептирования низкоэнергетических электронов в биохимических реакциях // Докл. Акад. Наук. Т. 420. № 3.
- Галимов Э. М. (2001) Феномен жизни: между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М.: URSS. 256 с.
- Гончарова Н. В., Евстигнеев В. Б. (1977) Фотофосфорилирование, сенсбилизированное хлорофиллом а и b, феофитином и β-каротином в модельной системе // Биохимия. Т. 42. С. 963–969.
- Гончарова Н. Н., Гольдфельд М. Г., Дмитровский Л. Г. (1980) Фосфорилирование при участии адсорбированного хлорофилла, разделение световой и темновой стадий // Биохимия. Т. 45. С. 1352–1360.
- Дегтярёв Е. Н., Бржевская О. Н., Неделина О. С. (2006) Обнаружение методом ЭПР парамагнитных продуктов акцепторного взаимодействия между ортофосфатом и фотоэжектированным электроном // Докл. Акад. Наук. Т. 405. С. 542–547.
- Кальвин М. (1964) Возможные пути эволюции фотосинтеза. Горизонты биохимии. М.: Мир. С. 24–48.
- Крицкий М. С., Колесников М. П., Телегина Т. А. (2007) Моделирование абиогенного синтеза АТФ // Докл. Акад. Наук. Т. 417. С. 265–268.
- Левин П. П., Бржевская О. Н., Неделина О. С. (2007) Исследование кинетики реакции гидратированного электрона с анионом фосфата методом наносекундного лазерного фотолиза // Изв. РАН, серия химическая. № 7. С. 1277–1280.
- Лозинава Т. А., Демина О. В., Неделина О. С., Бржевская О. Н., Каюшин Л. П. (1983) Фотосенсибилизированный синтез аденозинтрифосфата // Биофизика. Т. 28. С. 555–558.
- Лозинава Т. А., Неделина О. С., Каюшин Л. П. (1988) Обнаружение свободных радикалов при фотосенсибилизации флавином // Биофизика. Т. 33. С. 907.
- Лозинава Т. А., Бржевская О. Н., Дегтярёв Е. Н., Рыков С. В. (2007) Свободные радикалы, фотосенсибилизированные ближним УФ-облучением в водных растворах аденина в присутствии неорганического фосфата при 77 К // Биофизика. Т. 52. № 4. С. 581–584.
- Неделина О. С. (1997) Биосинтез АТФ. Элементарный химический акт в окислительном фосфорилировании. Гл. П.4: Основные принципы связи Р–О–Р и химические модели синтеза АТФ. М.: ИБХФ РАН. 304 с.
- Теренин А. Н. (1967) Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Гл. VIII: Фотохимические процессы. Л.: Наука. 616 с.
- Ясников А. А. (1986) Синтез аденозинтрифосфата. Химические модели фосфорилирования // Журн. ВХО. Т. 31. С. 556–561.
- Becke A. D. (1993) Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. V. 98. P. 5648–5652.
- Berdys J., Anusiewicz I., Skurski P., and Simons J. (2004) Damage to model DNA fragments from very Low-energy (<1 eV) Electrons // J. Am. Chem. Soc. V. 128. P. 6441–6444.
- Blackburn G. M., Cohen J. S. (1969) Chemical oxidative phosphorylation // Phosphorus Chemistry. V. 6. P. 187–238.
- Boudaiffa B., Cloutier P., Hunting D. (2000) Resonant formation of DNA strand breaks by low energy (3 to 20 eV) electrons // Science. V. 287. Issue 5458. P. 1658–1660.
- Brinigar W. S., Wang J. H. (1964) On the molecular mechanism of energy conversion; oxidative phosphorylation through a heme-linked formyl group // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. V. 52. P. 699–704.
- Cossi M., Scalmani G., Rega N., Barone V. J. (2002) New developments in the polarizable continuum model for quantum mechanical and classical calculations on molecules in solution // J. Chem. Phys. V. 117. P. 43–54.
- Fox S. W., Adachi T. (1978) Photochemical synthesis of ATP: protomembranes and protometabolism. Light transducing membranes / Ed. Deamer D. W. Academic Press, N. Y. P. 61–75.
- Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. (2004) Gaussian 03 Revision C.01. Gaussian Inc., Wallingford CT.
- Glass R., Williams E. B., Wilson G. S. (1974) Formation of high energy phosphate bond effected by electron-deficient sulfides // Biochemistry. V. 13. P. 2800–2805.
- Ingolfsson O., Weik F., Illenberger E. (1996) Review. The reactivity of slow electrons with molecules at different degrees of aggregation: gas phase, clusters and condensed phase // Int. J. Mass Spectrometry and Ion Processes. V. 155. P. 1–68.
- Kevan L., Moorthy P. N., Weiss J. J. (1964) Formation and Reactions of Radiation-Produced Electrons and Atomic Hydrogen in γ-Irradiated Ice // J. Am. Chem. Soc. V. 86. P. 771–775.
- Konig C., Kopyra J., Bald I., Illenberger E. (2006) Dissociative Electron Attachment to Phosphoric Acid Esters: The Direct Mechanism for Single Strand Breaks in DNA // Physical Review Letters. V. 97. Issue 1. Id. 018105.
- Lin F., Wu J., Liu J. (2000) The study of far UV irradiation of 2-methoxycytosine in phosphate solution and its novel photoproduct // J. Photochem. Photobiol. A Chem. V. 131. P. 49–53.
- Lu et al. (2000a) Lu C., Yao S., Lin N. Photooxidation of 2'-deoxyguanosine 5'-monophosphate (dGMP) by flavin adenine dinucleotide (FAD) via electron transfer: a laser photolysis study // Chem. Phys. Letters. V. 330. P. 389–396.
- Lu et al. (2000b) Lu C., Lin W., Wang W., Han Z., Yao S., Lin N. Riboflavin(VB₂) photosensitized oxidation of 2'-deoxyguanosine-5'-monophosphate (dGMP) in aqueous solution: a transient intermediates study // Phys. Chem. Chem. Phys. V. 2. P. 329–334.

- Pan X., Sanche L.* (2006) Dissociative electron attachment to DNA basic constituents: the phosphate group // *Chemical Physics Letters*. V. 421. P. 404–408.
- Pelc A., Sailer W., Scheier P. et al.* (2002) Dissociative electron attachment to formic acid (HCOOH) // *Chemical Physics Letters*. V. 361. P. 277–284.
- Ponnamperuma C., Sagan C., Martiner R.* (1963) Synthesis of adenosine triphosphate under possible primitive earth conditions // *Nature*. Vol. 199. P. 222–226.
- Ptasinska S., Denijl S., Abedi A. et al.* (2003) Dissociative electron attachment to gas/phase glycine // *Anal. Bioanal. Chem.* V. 377. P. 1115–1119.
- Simons J.* (2005) Response of a Molecule to Adding or Removing an Electron // *Advances in Quantum Chemistry*. V. 50. P. 213–233.
- Sommerfeld T.* (2007) Doorway mechanism for dissociative electron attachment to fructose // *J. Chem. Phys.* V. 126. P. 124301–124305.
- Tittmann K., Wille G., Golbik R. et al.* (2005) Radical Phosphate mechanism for the Thiamin Diphosphate- and FAD-dependent Pyruvate Oxidase from *Lactobacillus plantarum*. Kinetic Coupling of Intercofactor Electron Transfer with Phosphate Transfer to Acetyl-thiamin diphosphate via a transient FAD Semiquinone/hydroxyethyl-ThDP radical pair // *Biochemistry*. V. 44. P. 13291–13303.
- Tonzani S., Greene C. H.* (2006a) Low-energy electron scattering from DNA and RNA bases: Shape resonances and radiation damage // *J. Chem. Phys.* V. 124. P. 54312–54322.
- Tonzani S., Greene C. H.* (2006b) Radiation damage to DNA: Electron scattering from the backbone subunits // *J. Chem. Phys.* V. 125. P. 94504–94510.
- Vasil'ev Y. V., Figard B. J., Voinov V. G. et al.* (2006) Resonant Electron Capture by Some Amino Acids and Their Methyl Esters // *J. Am. Chem. Soc.* V. 128. P. 5506–5515.
- Vasil'ev Y. V., Muftakhov M. V., Tuimedov G. M. et al.* (2001) Specific formation of (M-H)⁻ ions from OH-group containing molecules // *Int. J. Mass Spectrometry*. V. 205. P. 119–135.
- Wang J. H.* (1970) Oxidative and photosynthetic phosphorylation mechanism // *Science*. V. 167. P. 37–44.
- Wang X. B., Vorpapel E. R., Yang X., Wang L. S.* (2001) Experimental and Theoretical Investigations of the Stability Energetics and Structures of $H_2PO_4^-$, $H_2P_2O_7^{2-}$ and $H_3P_3O_{10}^{2-}$ in the Gas Phase // *J. Phys. Chem. A*. V. 105. P. 10468–10474.
- Wenging W., Feng L., Jilan W.* (1999) Formation kinetics of a novel product from photolysis of cytosine in phosphate-buffered solutions // *Radiation Physics and Chemistry*. V. 54. P. 45–54.
- Woon D. E., Dunning T. H. Jr.* (1993) Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon // *J. Chem. Phys.* V. 98. P. 1358–1371.

ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ФОТОСИНТЕТИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ И ПОРФИРИНОВ. РОЛЬ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

И. А. Наговицын^(*),^(**), Г. К. Чудинова^(**), В. В. Савранский^(**),
Г. В. Синько^(***), Г. Г. Комиссаров^(*)

^(*) Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН gkomiss@yandex.ru

^(**) Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А. М. Прохорова РАН
langmuir@rambler.ru

^(***) Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт
технической физики им. академика Е. И. Забабахина
g.v.sinko@vniitf.ru

Исследованы оптические и фотоэлектрохимические характеристики природных пигментов (β -каротина, хлорофилла а) и их синтетических аналогов – порфиринов. Полученные результаты могут быть полезны при обсуждении механизмов функционирования добиотических фотоактивных биоорганических систем, эволюционных путей фототрофных организмов, роли пероксида водорода в происхождении жизни и возникновении фотосинтеза.

1. Введение

Солнечное излучение являлось наиболее мощным источником энергии (10^6 кал/см²·год) в абиогенный период эволюции Земли. Поглощение солнечного излучения составляющими первичной атмосферы сопровождалось образованием химически активных частиц – атомов, радикалов, возбужденных молекул, вторичные реакции которых и ответственны за образование органических молекул. Важным промежуточным продуктом для абиогенного синтеза порфиринов является цианистый водород (HCN) (Акопян, 1999). Фотохимические, физико-химические и (фото)каталитические свойства порфиринов сыграли существенную роль в эволюции биосферы. В эволюционном аспекте порфирины важны как простетические группы дыхательных ферментов и компоненты фотосинтетических мембран.

В настоящее время существует два основных мнения, касающихся происхождения реакционных центров фотосинтеза и процесса фотосинтеза (Olson, Blankenship, 2004). Последователи первого считают, что фотосинтез возник в пребиотической фазе (Mauze-

rall, 1992; Hartman, 1998), последователи второго, – что фотосинтез возник намного позже появления анаэробного дыхания бактерий, содержащих ДНК, электро-транспортные белки и АТФ-синтетазу (Meyer et al., 1996; Nitschke et al., 1998).

Представители первой школы считают, что эволюция фотосинтеза тесно связана с вопросом возникновения жизни. Так, Дэвид Мозерел полагает (Mauzerall, 1992), что исходным предшественником хлорофилла был водорастворимый урпорфирин, при этом донорами электрона служили ионы железа, сульфгидрильные группы и органические молекулы. В отличие от такой фотосистемы в современных организмах первичное разделение зарядов происходит с участием возбужденной молекулы пигмента (хлорофилла), находящейся в окисленном состоянии; при этом пигменты находятся в комплексах с мембранными белками и липидами. Согласно мнению приверженцев второй школы, реакционные центры фотосинтеза возникли из цитохрома b цитохром-b₆-комплекса (Meyer, 1994).

Новая концепция фотосинтеза, выдвинутая в лаборатории фотобионики ИХФ РАН, предполагает, что пероксид водорода (ПВ), не только является источником кислорода (водорода) в природном фотосинтезе. ПВ играл существенную роль в добиотический период эволюции при формировании гомохиральности биологических объектов, поскольку он

Исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ 04-03-32890-а, а также Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 18 «Проблемы зарождения биосферы Земли и ее эволюции». Коллектив благодарит за помощь В. И. Красовского (ЦЕНИ ИОФ РАН).

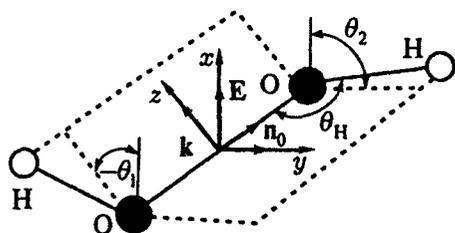


Рис. 1. Геометрия молекулы пероксида водорода в d-конфигурации (Гришанин, Задков, 1999)

существует в виде оптически активных D- и L-конформаций (рис. 1) (Комиссаров, 2003). Концентрационное соотношение этих конформаций может изменяться в сторону превалирования одной из них при адсорбции на твердых поверхностях, а также при действии поляризованного света, влиянии электрических и магнитных полей. Матрицы с адсорбированными оптически-активными конформациями пероксида водорода могли играть существенную роль в зарождении гомохиральности, а последующая химическая и биологическая эволюция привела к хиральной чистоте биосферы.

В настоящее время многие авторы считают, что ПВ мог быть донором электрона для фотосистемы II на ранних этапах эволюции (McKay, Hartman, 1991; Bader, 1994; Rutherford, Nitschke, 1996; Samuilov, 1997). ПВ мог образовываться в значительных количествах на пребиотическом этапе эволюции Земли под воздействием УФ-излучения (Olson, 1970, 1978) или образовываться из воды под действием пирита (Borda et al., 2001). Для окисления ПВ до кислорода требуется окислительно-восстановительный потенциал +0,27 В, что немного выше такового для окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} (Heising et al., 1999). Фотосинтетическое окисление ПВ может быть близко к реакции, катализируемой каталазой, – распаду ПВ до кислорода и воды.

В 1973 г. было предположено, что промежуточным продуктом в фотосинтетическом выделении кислорода является ПВ (Комиссаров, 1973а, б). В 1998 г. Бланкеншип и Хартман (Blankenship, Hartman, 1998) выдвинули гипотезу – ПВ, возможно, был промежуточным донором электрона. Кислород-выделяющий комплекс мог представлять аналог Mn-содержащей каталазы. Авторы предполагают, что комплекс, подобный комплексу реакционного центра фотосистемы II, ассоциированный с Mn-каталазой, был в состоянии выделять кислород в присутствии ПВ и что бимарганцевый центр являлся эволюционным предшественником кислород-выделяющего комплекса современных фотосинтетических организмов. Абиотическими предшественниками кислород-выделяющего комплекса могли быть бикарбонаты марганца (Baranov et al., 2000).

В 1957 г. академик А. Н. Теренин высказал предположение о возможной роли фотокаталитических процессов в абиогенном синтезе органических соеди-

нений. Адсорбция порфириновых молекул на поверхности, а равно и образование агрегированных структур приводит к смещению красной границы активного излучения в длинноволновую область. Следовательно, по сравнению с газовой фазой увеличивается доля солнечного излучения, которая могла быть использована в абиогенном синтезе (для адсорбированных на Al_2O_3 молекул воды поток активного солнечного излучения увеличивается на три порядка) (Акопян, 1999).

В рамках концепции абиогенного возникновения фотосинтеза представляет большой интерес моделирование механизма функционирования первых фотосинтетических реакционных центров на основе хлорофиллов или их порфириновых предшественников, в том числе модельных систем, содержащих два пигмента, а также исследование моделей с адсорбированными молекулами красителей.

Рассматриваемая нами фотоэлектрохимическая модель фотосинтеза (Комиссаров, 2003) пригодна для моделирования абиотических процессов преобразования солнечной энергии. Поверхность раздела в фотосинтетической единице, согласно нашей модели, можно рассматривать как своеобразный электрод, составленный из чередующихся анодных и катодных микрообластей, а хлорофилл рассматривается как гетерогенный катализатор. Его физико-химические свойства существенно зависят от присутствия вспомогательных фотосинтетических пигментов-каротиноидов. В качестве аналога хлорофилла в работе использованы порфирины.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Материалы и методы

В работе использовали без дополнительной очистки хлорофилл а, β -кротин и мезотетрафенилпорфирин (Fluka). Пленки порфириновых содинений готовили на установках молекулярного наслаивания фирм Joyce Loeb (Великобритания), KSV (Финляндия) и переносили на подложки методом Ленгмюра-Шефера. Для фотовольтаических измерений использовали в качестве подложек SnO_2 -оптически прозрачные электроды (SnO_2 -ОПЭ), для измерения спектров поглощения и флуоресценции пленок – кварцевые пластинки. Скорость сжатия монослоя во всех случаях $0,3 \text{ см}^2/\text{мин}$. Температура 20°C . Субфаза – бидистиллированная вода. Исходные растворы хлорофилла а (ХЛ), β -каротина (β -К) и порфиринов готовили в хлороформе в концентрациях 10^{-3} моль/л, хранили при -18°C . Измерение фотовольтаических характеристик проводили на компьютеризированной установке, собранной в лаборатории фотобионики ИХФ РАН, в режиме реального времени при различных сопротивлениях нагрузки (R_H) (от 10^3 до 10^7 Ом) (Наговицын и др., 2004). SnO_2 -ОПЭ и серебряный

электрод сравнения находились в кювете, содержащей 0,1 М раствор KCl. Комплексы β -каротина, хлорофилла а и мезотетрафенилпорфирина (ТФП) с бычьим сывороточным альбумином (БСА) (Sigma) готовили перемешиванием при комнатной температуре водного раствора БСА (10^{-6} М) и раствора пигмента в хлороформе (10^{-5} М) до испарения последнего; выдерживали сутки при $+4^\circ$ С, отфильтровывали. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометрах Shimadzu UV-250, спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5001.

2.2. Оптические и фотоэлектрохимические свойства природных пигментов и мезотетрафенилпорфина в тонких пленках

Обнаружено существенное влияние β -каротина на фотоотклик пленок ХЛ и ТФП. Фотопотенциал пленок ХЛ- β -К, содержащих 80–90 % β -К, превышает фотопотенциал однокомпонентных пленок при прочих равных условиях нанесения: смешанные пленки с 80 % содержанием β -К имеют фотопотенциал 136 мВ ($R_H=10^7$ Ом), пленки, в состав которых входит только ХЛ и КН, – 88 и 120 мВ соответственно). При $R_H=10^6$ Ом фотопотенциал пленок β -К составляет 110 мВ, пленок ТФП – 207 мВ, пленок смеси – 218–264 мВ. Анализ спектров поглощения пленок смеси и сравнение их с фотооткликом пленок позволяют предположить, что наблюдаемое усиление является не только следствием возрастания оптической плотности в области поглощения β -К. Существенное влияние на фотоотклик оказывают не только фотоактивные соединений но и компоненты мембран – липиды: в пленках смеси β -К и L- α -фосфатидилфолин дипальмитоила при их мольном соотношении 1 : 1 наблюдали увеличение фотопотенциала.

Взаимодействие пигментов и переход от растворов к ленгмюровским пленкам отражается на спектрах поглощения и люминесценции, как правило, в виде уширения и bathochromного смещения полос. Так, две наиболее интенсивные полосы поглощения ХЛ в растворе хлороформа имеют максимумы при 417 и 663 нм, а в пленках – при 427 и 670 нм, полоса люминесценции ХЛ располагается при 686 нм в пленках и при 672 нм в растворе хлороформа. В спектре поглощения β -К в пленках уширяются и bathochromно сдвигаются полосы, кроме того, в результате агрегации (Литвин и др., 1965) образуется новый максимум при 515–521 нм. Взаимодействие ХЛ и β -К в пленках приводит к образованию новых максимумов флуоресценции – 640 и 725 нм. Положения максимумов поглощения и флуоресценции ТФП в пленках сдвинуты bathochromно на 17–20 нм по сравнению с раствором хлороформа.

2.3. Квантово-механическое и квантово-химическое моделирование

Проведены расчеты пространственной и электронной структуры молекул хлорофилла а, феофитина а, β -каротина, мезотетрафенилпорфирина методом молекулярных орбиталей по программе GAUSSIAN 03. Рассчитан спектр одночастичных состояний, дипольные моменты и пространственное распределение электрона в самом верхнем заполненном состоянии (НОМО) и самом нижнем свободном состоянии (ЛУМО) для основного состояния изолированных молекул хлорофилла-а, хлорофила-б, феофетина-а, феофетина-б, бета-каротина и мезотетрафенилпорфирина (Наговицын и др., 2007а).

С помощью HyperChem рассчитана пространственная структура однокомпонентных ассоциатов ХЛ, β -К и смешанных ассоциатов ХЛ- β -К и ТФП- β -К в различных мольных соотношениях (рис. 2). Расчеты взаимодействия ТФП и ХЛ с β -К в мольном соотношении 1 : 4 (при этом соотношении наблюдали увеличение фотопотенциала в ленгмюровских пленках) показали, что 4 молекулы β -каротина образуют с молекулой мезотетрафенилпорфирина устойчивый кластер, по форме напоминающий тетраэдр, внутри которого лежит молекула мезотетрафенилпорфирина (рис. 2 в).

2.4. Оптические свойства пигментов, адсорбированных на белке

Для приближения модельной системы к природным фотосинтетическим, содержащим пигмент-белковые комплексы, были исследованы в растворе оптические свойства (флуоресценция, поглощение) смесей ТФП- β -К, ХЛ- β -К при различном мольном соотношении компонентов, совместно адсорбированных на белке (бычий сывороточный альбумин (БСА)). В случае модельной системы ХЛ- β -К обнаружен ярко выраженный синергетический эффект взаимодействия ХЛ и β -К на белке, выражающийся в значительном (в 4–6 раз) увеличении интенсивности флуоресценции при избытке β -К при тех же соотношениях компонентов, при которых наблюдается увеличение фотопотенциала пленок смеси ХЛ- β -К (Наговицын и др., 2007а; Nagovitsyn et al., 2007). Максимумы поглощения комплексов БСА(ХЛ) располагаются при 418 и 667 нм, максимум флуоресценции при 690 нм. В комплексах БСА(ХЛ- β -К) максимум флуоресценции bathochromно сдвигается на 4–9 нм ($\lambda_{ex} = 420$ нм). Спектр флуоресценции ТФП в растворе хлороформа имеет максимумы при 655 и 717 нм, в пленках – при 675 и 734 нм, в комплексе с БСА – при 672 и 729 нм. Интенсивность флуоресценции и оптическая плотность комплексов БСА(ТФП- β -К) в комплексе с БСА изменяется нелинейно при изменении мольного соотношения компонентов.

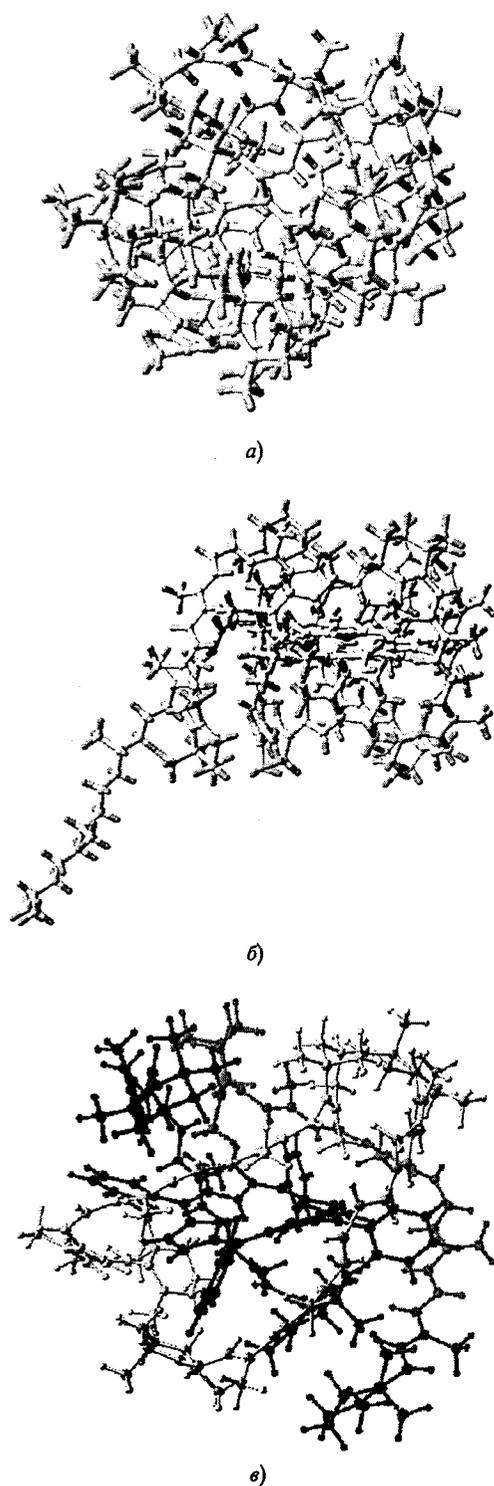


Рис. 2. Кластер, содержащий 5 молекул β -К. После проведения ланжевеновской динамики (5 пс разогрев до 50 K, 20 пс расчёт при 20 K, 10 пс охлаждение до 0 K) энергия составила 185,730118 ккал/моль (а). Кластер 1XII-4 β -К. Конечная энергия после оптимизации – 302,602478 ккал/моль. Энергия связи 78,23626 ккал/моль, т. е. 19,559065 ккал/моль на одну молекулу бета-каротина (б). Кластер 1TFP-4 β -К. Конечная энергия после оптимизации 74,556778 ккал/моль. Энергия связи 116,654 ккал/моль, т. е. 29,163 ккал/моль на одну молекулу бета-каротина (в)

Проведены предварительные исследования нелинейно-оптических свойств (Z-сканирование) комплексов БСА(ТФП), БСА(β -К) и БСА(ТФП- β -К) при мольном соотношении пигментов равном 1 : 1 и 1 : 4. Взаимодействие β -К и ТФП в комплексах смеси приводит к смене знака $Re\chi_3$ по сравнению с однокомпонентными по пигментному составу комплексами, что может говорить о переносе энергии внутри агрегата пигментов.

2.5. Влияние пероксида водорода на фотовольтаические и оптические свойства пигментов

Ранее нами было обнаружено влияние пероксида водорода (ПВ) на фотовольтаические свойства напыленных пленок фталоцианина (Комиссаров, 2003) и пленок Ленгмюра–Шефера мезотетрафенилпорфирина (Наговицын и др., 2004). В настоящей работе были проведены исследования влияния пероксида водорода на флуоресценцию ленгмюровских пленок ХЛ и Zn комплекса этиопорфирина II, а также на флуоресценцию комплексов пигментов с сывороточным альбумином в водных растворах (Наговицын и др., 2007в).

Во всех случаях для пигмент-белковых комплексов БСА(β -К-ХЛ) наблюдали незначительное (не более 5 %) изменение относительной интегральной интенсивности флуоресценции (S/S_0) через 6 мин после добавления пероксида водорода (10^{-4} M) в раствор. Наименьшее влияние H_2O_2 оказывает на комплексы, где мольное соотношение β -К и ХЛ составляет 1 : 1.

Изменения флуоресценции в монослойной пленке хлорофилла а сравнимы с таковыми для комплексов пигментов с белком. В отсутствие белка в трехслойной пленке изменение флуоресценции ХЛ заметно больше (до 20–25 %) за то же время (6 мин). Результаты приведены в табл. 1.

Выводы

Исследованы оптические и фотоэлектрохимические свойства природных пигментов хлорофилла а, β -каротина и синтетического мезотетрафенилпорфирина. Оптические свойства (положение максимумов поглощения, ширина и интенсивность полос) существенно зависят от окружения молекул и его упорядоченности. Обнаружено, что образование агрегатов пигментов хлорофилла а и мезотетрафенилпорфирина с β -каротином приводит к увеличению эффективности фотон-электронной конверсии в фотоэлектрохимических системах и возрастанию интенсивности флуоресценции вследствие переноса энергии. Впервые продемонстрировано влияние пероксида водорода на изменение интенсивности флуоресценции пигментов в ленгмюровских пленках и комплексах с белком. Полученные результаты могут

Таблица 1

Изменение относительной интегральной интенсивности флуоресценции лентгюрских пленок через 6 мин выдерживания пластинок в растворах с различными концентрациями перекиси водорода.

S – интегральная интенсивность флуоресценции пленок через 6 минут выдерживания в растворе H₂O₂;
S₀ – исходная интегральная интенсивность флуоресценции пленок (без H₂O₂). 1 – ZnЭП : СК=1 : 2 (3 слоя, ПД = 20 мН/м), измерение флуоресценции в интервале 550–800 нм); 2 – ХЛ (3 слоя, ПД= 35 мН/м, 660–720 нм), 3 – ХЛ (1 слой, ПД = 35 мН/м, 660–720 нм). ПД – поверхностное давление, при котором пленку переносили на подложку

[H ₂ O ₂]	S/S ₀				
	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶
хлорофилл а, монослой	–	1,05	1,06	1,03	0,95
хлорофилл а, 3 слоя	1,18	0,92	0,86	1,23	1,06
Zn комплекс этиопорфирина, монослой	0,83	1,12	1,22	0,87	–

быть полезны при обсуждении механизмов функционирования добиотических фотоактивных биоорганических систем, эволюционных путей фототрофных организмов, роли пероксида водорода в происхождении жизни и возникновении фотосинтеза.

Литература

- Акопян М. Е. (1999) Фотопроцессы и первичные этапы химической эволюции органических молекул на Земле // Соросовский образовательный журнал. № 1. С. 56–60.
- Гришанин Б. А., Задков В. Н. (1999) Фотоиндуцированная киральность молекул перекиси водорода // ЖЭТФ. Т. 116. Вып. 4. № 10. С. 1250–1263.
- Комиссаров Г. Г. (1973а) Физико-химическое моделирование природных фотосинтезирующих структур: Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ РАН.
- Комиссаров Г. Г. (1973б) Физико-химическое моделирование фотосинтеза // Журнал физической химии. Т. 47. С. 1633.
- Комиссаров Г. Г. (2003) Фотосинтез: физико-химический подход. М.: URSS.
- Литвин Ф. Ф., Гуляев Б. А., Синецев В. А. (1965) Агрегированные формы хлорофилла а, хлорофилла b, и β-каротина в монослоях и пленках; миграция энергии между ними и в комплексе (хлорофилл а + β-каротин) // ДАН СССР. Т. 162. № 5. С. 1184–1187.
- Наговицын И. А., Щербаков Д. Ю., Чудинова Г. К., Савранский В. В., Комиссаров Г. Г. (2004) Влияние пероксида водорода на фотовольтаические свойства лентгюрских пленок порфиринов // Краткие сообщения по физике ФИАН. № 2. С. 3–10.
- Наговицын И. А., Щербаков Д. Ю., Чудинова Г. К., Савранский В. В., Ионов Г. В., Сапожников Ф. А., Смирнов Н. А., Синько Г. В., Комиссаров Г. Г. (2007а) Фотоэлектрохимические и оптические свойства двухкомпонентных пигментных систем, моделирующих фотосинтез // 5-я все-российская конференция «Молекулярное моделирование». М.: ГЕОХИ, ООО «Ленанд». С. 29.
- Наговицын И. А., Чудинова Г. К., Савранский В. В., Комиссаров Г. Г. (2007б) Оптические свойства смесей β-каротина и хлорофилла а, адсорбированных на бычий сывороточный альбумин // Биофизика. Т. 52. Вып. 4. С. 643–649.
- Наговицын И. А., Чудинова Г. К., Щербаков Д. Ю., Савранский В. В., Комиссаров Г. Г. (2007в) Флуоресценция хлорофилла а и β-каротина под действием перекиси водорода // Биофизика. Т. 52. Вып. 2. С. 205–208.
- Bader K. P. (1994) Physiological and evolutionary aspects of the O₂/H₂O-cycle in cyanobacteria // Biochim. Biophys. Acta. V. 1188. P. 213–219.
- Baranov R. A., Ananyev G. M., Klimov V. V., Dismukes G. C. (2000) Bicarbonate accelerates assembly of the inorganic core of the water-oxidizing complex in manganese-depleted Photosystem II: A proposed biogeochemical role for atmospheric carbon dioxide in oxygenic photosynthesis // Biochemistry. V. 39. P. 6060–6065.
- Blankenship R. E., Hartman H. (1998) The origin and evolution of oxygenic photosynthesis // TIBS. V. 23. P. 94–97.
- Borda M. J., Elsetinow A. R., Schooen M. A., Strongin D. R. (2001) Pyrite-induced hydrogen peroxide formation as a driving force in the evolution of photosynthetic organisms on an early Earth // Astrobiology. V. 1. P. 283–288.
- Hartman H. (1998) Photosynthesis and the origin of life. Origins Life // Evol. Biosphere. V. 28. P. 515–521.
- Heising S., Richter L., Ludwig W., Schink B. (1999) Chlorobium ferrooxidans sp. nov., a phototrophic green sulfur bacterium that oxidizes ferrous iron in coculture with a 'Geospirillum' sp. Strain // Arch. Microbiol. V. 172. P. 116–124.
- Mauzerall D. (1992) Light, iron, Sam Granick and the origin of life // Photosynth. Res. V. 33. P. 163–170.
- McKay C. P., Hartman H. (1991) Hydrogen peroxide and the evolution of oxygenic photosynthesis // Origins Life Evol. Biosphere. V. 21. P. 157–163.
- Meyer T. E. (1994) Evolution of photosynthetic reaction centers and light harvesting chlorophyll proteins // BioSystems. V. 33. P. 167–175.
- Meyer T. E., Van Beeumen J. J., Ambler R. P., Cusanovich M. A. (1996) The evolution of electron transfer proteins in photosynthetic bacteria and denitrifying pseudomonads // Baltscheffsky H. (ed) Origin and Evolution of Biological Energy Conversion. VCH Publishers, New York. P. 71–108.

- Nagovitsyn I. A., Chudinova G. K., Savransky V. V., Komissarov G. G.* (2007) Photoelectrochemical and optical properties of system modeling photosynthesis // International conference «Molecular and nanoscale systems for energy conversion (MEC-2007)». Moscow, Russia. P. 83.
- Nitschke W., Mühlenhoff U. and Liebl U.* (1998) Evolution // Raghavendra A (ed) «Photosynthesis: a Comprehensive Treatise» Cambridge University Press, Cambridge, UK. P. 285–304.
- Olson J. M.* (1970) Evolution of photosynthesis // Science. V. 168. P. 438–446.
- Olson J. M.* (1978) Precambrian evolution of photosynthetic and respiratory organisms // *Evol. Biol.* V. 11. P. 1–37.
- Olson J. M., Blankenship R. E.* (2004) Thinking about the evolution of photosynthesis // *Photosynth. Res.* V. 80. P. 373–386.
- Rutherford A. W., Nitschke W.* (1996) // Baltscheffsky H. (ed) «Origin and Evolution of Biological Energy Conversion». VCH Publishers, New York. P. 143–175.
- Samuilov V. D.* (1997) Photosynthetic oxygen: the role of H₂O₂: a review // *Biochemistry (Moscow)*. V. 62. P. 451–454.

ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЕ O₂ И H₂O₂ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ НАСЫЩЕННЫХ ВОЗДУХОМ СУСПЕНЗИЙ ХЛОРОФИЛЛ/СИЛИКАГЕЛЬ/ВОДА

А. В. Лобанов^(*), Ю. А. Сафина^(*), О. В. Неврова^(*), Г. Г. Комиссаров^(*)

^(*) Институт химической физики имени Н. Н. Семенова РАН
^(**) Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
химический факультет
avlobanov@mail.ru

В рамках решения проблемы возникновения и эволюции биосферы исследованы процессы взаимного фотокаталитического превращения O₂ и H₂O₂ в водных суспензиях хлорофилла, иммобилизованного на силикагеле. Продемонстрирована активность хлорофилла в процессе генерации H₂O₂ в воде, насыщенной кислородом воздуха, и в разложении H₂O₂ в воде при освещении. Показано, что эффективность этих фотокаталитических процессов зависит от рН среды и степени нанесения хлорофилла на подложку. В условиях распада пероксида водорода при участии фотовозбужденного хлорофилла существует возможность восстановления неорганического углерода. Обнаружено образование формальдегида при облучении суспензий хлорофилл/силикагель/вода, содержащих пероксид водорода и бикарбонат-анион.

1. Введение

Появление кислорода в атмосфере Земли – ключевой и до сих пор остающийся дискуссионным вопрос в проблеме зарождения биосферы. За всю историю существования нашей планеты в результате бактериального и растительного фотосинтеза выделилось 1,8–2,3 · 10²² г O₂ (Вовк, 1979). Эта величина получена на основе данных о количестве органического углерода, захороненного в осадках. Для окисления горных пород, находящихся на Земле, потребовалось бы почти на порядок большее количество кислорода. Следовательно, фотосинтезирующие организмы могли лишь частично сформировать кислородную атмосферу Земли. Как показывают оценки, радиолитиз подземных вод привел к тому, что за период 4 · 10⁹ лет в атмосферу выделилось 1,9 · 10²³ г кислорода (Вовк, 1979).

Среди сценариев возникновения биосферы значительный интерес представляет точка зрения, высказанная Э. М. Галимовым. Опираясь на данные по изотопному составу углерода, кислорода и других элементов, Э. М. Галимов приходит к заключению, что в формировании биосферы нашей планеты определяющую роль сыграли углистые хондриты, выпавшие на Землю в период ее ранней истории, который совпал с метеоритной бомбардировкой Луны, произошедшей 3,9–4,2 млрд. лет тому назад (Галимов,

1988). Выполненные оценки свидетельствуют, что углистые хондриты, возможно, и стали источником всей воды на Земле, поскольку содержание воды в них велико. Кроме того, в их состав входят различные органические соединения, в том числе порфирины, концентрация которых в первичных водоемах, таким образом, могла быть весьма высокой. Не исключено, что эти органические соединения могли участвовать в фотохимическом выделении кислорода, главным образом из содержащегося в воде пероксида водорода. Известно, что концентрация H₂O₂ в природной воде – 10⁻⁶–10⁻⁵ моль/л и выше (Штамм и др., 1991), тогда как многие металлокомплексы порфиринов обладают каталитической и фотокаталитической активностью в реакции разложения пероксида водорода с выделением O₂ (Hong et al., 1987; Комиссаров, 2003а, б). Таким образом, появление кислорода в атмосфере первичной Земли, по мнению Э. М. Галимова, могло произойти раньше появления биологических структур.

С этим предположением согласуется точка зрения Н. П. Семененко. Согласно его представлениям, «не возникновение живого вещества способствовало появлению кислорода в атмосфере, а, наоборот, наличие свободного кислорода, связанного с образованием атмосферы и гидросферы, обусловило появление биосферы» (Семененко, 1990).

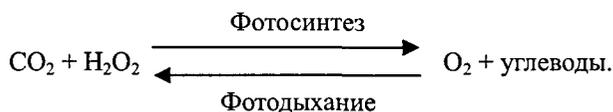
На основе изучения изотопного состава O₂ воздуха показано, что кислород атмосферы состоит на 2/3 из O₂ геологического происхождения и на 1/3 из O₂, генерированного фотосинтезирующими организмами (Бгатов, 1985). Первичный кислород, как пред-

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 18 «Проблемы зарождения биосферы Земли и ее эволюции».

полагает автор, образовался в результате дегазации базальтовой магмы (поступление O_2 из земных недр продолжается и в настоящее время). Коллектором этого газа служат воды океана. Биогенный (фотосинтетический) кислород появился позже. В итоге современная атмосфера формируется за счет как абиогенного, так и биогенного кислорода.

Таким образом, место растений в ряду факторов, послуживших образованию атмосферного кислорода, очевидно. Однако вызывают сомнение широко цитируемые в литературе взгляды об исключительной роли растений в формировании современной кислородной атмосферы Земли. К такому же выводу можно прийти, исходя из представлений о взаимосвязи фотосинтеза и фотодыхания растений, основанных на участии в этих процессах пероксида водорода эндо- и экзогенного происхождения (Комиссаров, 2003а, б).

В монографии Г. Г. Комиссарова предложена и обстоятельно обоснована концепция, согласно которой пероксид водорода служит источником кислорода, выделяющегося при фотосинтезе (Комиссаров, 2003а, б). Параллельно с фотосинтезом в зеленом листе протекает обратный ему процесс, также стимулируемый светом, – фотодыхание (выделение углекислого газа и поглощение кислорода). Кроме того, существует и так называемое темновое дыхание, составляющее до 7 % фотосинтетического газообмена. Интенсивность же фотодыхания практически на порядок выше интенсивности темнового дыхания и составляет около 50 % от фотосинтетического газообмена (Чиков, 1987; Головки, 1999). При дыхании образуется эндогенный пероксид водорода (Комиссаров, 2003а, б), таким образом, уравнение фотодыхания – это уравнение фотосинтеза, записанное справа налево:



Было высказано предположение, что активность метаболических процессов в физиологии растений приблизительно в равной степени определяется интенсивностью фотосинтеза и фотодыхания (Комиссаров, 2003а, б). Ясно, что с этой точки зрения фотосинтез действительно нельзя считать единственным и определяющим процессом, сформировавшим кислородную атмосферу Земли, ибо в растениях, как оказывается, одинаково эффективно протекает как превращение H_2O_2 в O_2 , так и обратный процесс.

В рамках решения проблемы эволюции биосферы и, прежде всего, становления первичных стадий фотосинтеза нами предпринят эксперимент, направленный на выяснение возможности взаимных фотохимических превращений O_2 и H_2O_2 при участии главного пигмента фотосинтеза – хлорофилла. В настоящей работе представлены результаты этого исследования.

2. Образование пероксида водорода в воде, насыщенной кислородом воздуха, при участии фотовозбужденного хлорофилла

Известно, что некоторые синтетические аналоги хлорофилла (Хл) – металлокомплексы порфиринов и фталоцианинов – при освещении принимают участие в образовании H_2O_2 в водных растворах, насыщенных кислородом (Hong *et al.*, 1987). Особую группу по фотофизическим характеристикам составляют комплексы порфиринов с непереходными металлами (Mg, Zn, Al, Cd). Основное достоинство этих молекул – способность с высоким квантовым выходом (60–90 %) генерировать долгоживущие (до 1 мс) триплетные возбужденные состояния (Пармон, 1985), что весьма важно для фотозависимых процессов с участием пигментов. Хлорофилл также принадлежит к этой группе металлопорфиринов, поскольку в его молекуле содержится ион магния. Близость фотофизических и фотохимических свойств Хл, порфиринов и фталоцианинов позволяет предположить, что и при участии Хл может происходить фотоиндуцированное генерирование H_2O_2 .

В настоящей работе показана активность Хл в отношении процесса генерирования H_2O_2 в воде, насыщенной кислородом воздуха, в условиях *in vitro* при освещении. Для эксперимента Хл наносили на силикагель. Иммуобилизация хлорофилла позволяет организовать процессы в гетерогенном режиме, что создает преимущества для осуществления фотокаталитических реакций (Hoffmann *et al.*, 1995) и, кроме того, удобно в методическом плане. В качестве подложки был выбран силикагель, химически и фотохимически неактивный и стабильный неорганический носитель. Суспензия хлорофилл/силикагель/вода – адекватная, с нашей точки зрения, модель первичных органических веществ, адсорбированных на частицах минералов, кремнеземов и других природных материалов в водоемах. Ранее было показано, что в иммобилизованной на силикагеле форме Хл значительно устойчивее по сравнению с содержащими Хл растворами, мицеллами, растворимыми полимерами и пр. (Лобанов и др., 2006, 2007; Lobanov *et al.*, 2007).

Хлорофилл (в виде смеси хлорофиллов *a* и *b*) выделяли экстракцией из сухих листьев крапивы (Комиссаров, 1973.). Очистку Хл от феофетина и каротиноидов проводили на колонке 10 × 300 мм, заполненной сухой сахарной пудрой. Для этого сахарную пудру, прогретую при 100° С в течение 4 ч, небольшими порциями, постоянно утрамбовывая, засыпали в колонку. Вытяжку пигментов (~15 мг в сухом остатке) растворяли в системе растворителей гексан-эфир (3 : 7) и наносили на колонку. Элюировали той же системой. Зоны, окрашенные Хл, механически извлекали, и затем смывали Хл эфиром. Концентра-

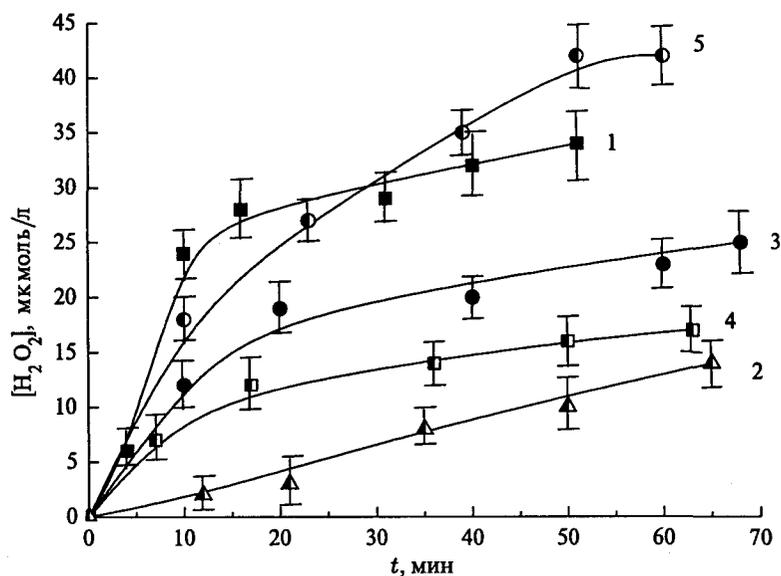


Рис. 1. Кинетика образования H₂O₂ в присутствии Хл, адсорбированного на силикагеле (1 · 10⁻⁷ моль Хл на 10 мл раствора), под действием видимого света: 1 – pH = 12,4; 2 – pH = 12,4, с добавкой этанола (1 моль/л); 3 – pH = 3,8; 4 – pH = 3,8, с добавкой DBB (1 · 10⁻⁵ моль DBB на 10 мл раствора); 5 – pH = 3,8, 50 % D₂O

цию и чистоту Хл контролировали по его спектру поглощения в эфире ($\lambda_{\text{max}} = 663 \text{ нм}$, $\epsilon = 91\,500 \text{ (моль/л)}^{-1}\text{см}^{-1}$) в кварцевых кюветах толщиной 1 см с помощью спектрофотометра Beckman DU-8. Имобилизацию Хл осуществляли на силикагеле марки L 40/100 (Chemapol) по следующей методике. К 1 г силикагеля добавляли 5 мл раствора Хл в эфире с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Оставляли в темноте при комнатной температуре до полного испарения растворителя. Окрашенный силикагель многократно промывали дистиллированной водой и сушили до постоянного веса в вакуум-эксикаторе. Хранили в темноте при +4° С. Полученные таким образом образцы содержали 0,5 мкмоль Хл на 1 г силикагеля.

Кинетический эксперимент по образованию H₂O₂ проводили в стеклянном реакторе, позволяющем осуществлять одновременно облучение и перемешивание. В реактор помещали 10 мл водного раствора с определенным значением pH (создаваемым NaOH или HCl), содержащего в некоторых случаях реагент, необходимый для определения промежуточных продуктов. Добавляли 200 мг силикагеля с нанесенным Хл. Полученную суспензию хлорофилл/силикагель/вода перемешивали в течение 5 мин в темноте, после чего, продолжая перемешивание, включали продув воздухом и освещение. Источником видимого света служила галогенная лампа мощностью 150 Вт, снабженная конденсором и линзами. Все опыты проводили при 20° С.

За образованием H₂O₂ следили методом иодометрического титрования. С этой целью через фиксированный промежуток времени из реакционного раствора отбирали пробу объемом 1 мл, добавляли к ней 1 мл H₂SO₄ (0,2 моль/л), вытесняли растворенный кислород углекислым газом, после чего смешивали

с 2 мл обескислороженного 5%-го водного раствора йодида калия. Выделение йода, образующего с избытком йодида комплексный анион I₃⁻, регистрировали методом спектрофотометрии; параметры полосы поглощения комплексного аниона I₃⁻ – $\lambda_{\text{max}} = 351 \text{ нм}$, $\epsilon = 26\,400 \text{ (моль/л)}^{-1}\text{см}^{-1}$ (Premkumar et al., 1999).

В отсутствие Хл, а также в опытах, проводимых без освещения, генерирования H₂O₂ не наблюдали. Кинетика фотоиндуцированного образования H₂O₂ в присутствии адсорбированного Хл представлена на рис. 1. Таким образом, Хл, адсорбированный мономолекулярным слоем на силикагеле, проявляет фото-зависимую активность в процессе образования H₂O₂.

Скорость фотокаталитического образования (разложения) H₂O₂ можно выразить как

$$w = k_v[\text{Хл}]^n[\text{H}_2\text{O}_2]^m,$$

где k_v – наблюдаемая константа скорости, [Хл] – мольное количество Хл, отнесенное к литру реакционной смеси. Так как [Хл] = const, то, обозначив $k_v[\text{Хл}]^n$ как $k_{\text{эф}}$ (эффективная константа скорости), получим:

$$w = k_{\text{эф}}[\text{H}_2\text{O}_2]^m.$$

Обсчет начальных участков кинетических кривых в координатах $\{\ln[\text{H}_2\text{O}_2]; t\}$ графически выражался прямыми линиями, что позволило принять $m = 1$ для вычисления $k_{\text{эф}}$.

Эффективность генерирования H₂O₂ существенно зависит от pH раствора (рис. 2). Так, значение $k_{\text{эф}}$ уменьшается от $2,8 \cdot 10^{-4}$ до $0,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при изменении pH от 3,8 до 6,7. Известно, что в щелочной среде образование H₂O₂ происходит за счет рекомбинации радикалов [•]OH, а в кислотной – с участием радикалов O₂^{•-} и HO₂[•] (Брусков и др., 2001, 2002). При этом происходят следующие реакции (Пармон, 1985):

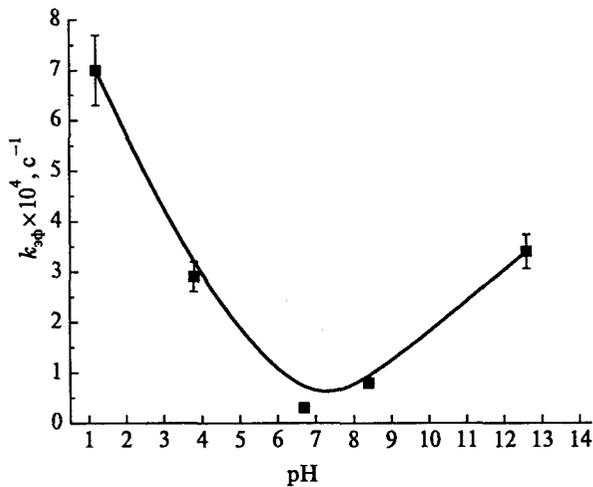
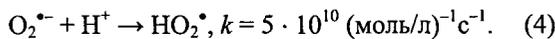
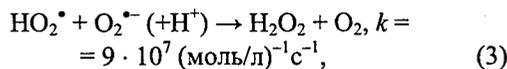
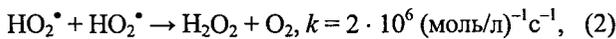
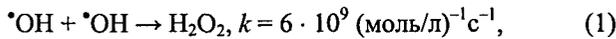


Рис. 2. pH-зависимость эффективной константы скорости образования H_2O_2 под действием видимого света в присутствии иммобилизованного на силикагеле Хл (остальные условия указаны выше)



Введение в реакционную смесь, содержащую адсорбированный Хл, этанола до 1 моль/л в качестве ловушки гидроксильных радикалов (Брусков и др., 2001) приводит к замедлению процесса образования H_2O_2 в щелочной среде с $\text{pH} = 12,4$ (рис. 1), что подтверждает участие этих радикалов в процессе в соответствии с уравнением (1). В кислой среде с $\text{pH} = 3,8$ наблюдается торможение генерирования H_2O_2 при добавлении $1 \cdot 10^{-5}$ моль нанесенного на силикагель 1,2-дигидрокси-3,5-ди(*трет*-бутил)бензола (ДВВ, Sigma), служащего ловушкой супероксид-радикалов (рис. 1), что делает правомерным предположение о протекании реакций (2)–(4) в этих условиях.

В водных суспензиях комплексов металлопорфиринов, способных при облучении эффективно генерировать триплетные возбужденные состояния, высока вероятность образования синглетного кислорода $^1\text{O}_2$. Известно, что время жизни $^1\text{O}_2$ увеличивается в тяжелой воде (Брусков и др., 2002; Буторина и др., 2003). Действительно, при проведении опыта в 50 % D_2O скорость накопления H_2O_2 увеличивается почти вдвое (рис. 1). Наиболее вероятно, что синглетный кислород, генерируемый триплетным возбужденным Хл, отрывает электрон от иона OH^- . Предполагаемая схема процессов генерирования H_2O_2 в зависимости от pH среды представлена на рис. 3.

В дальнейшем при изучении образования H_2O_2 под действием фотовозбужденного хлорофилла, по нашему мнению, следовало бы рассмотреть влияние

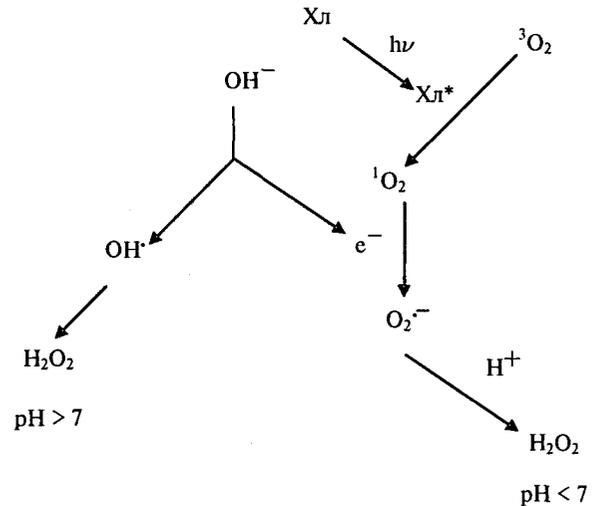


Рис. 3. Схема совокупности реакций, приводящих к генерированию H_2O_2 в присутствии Хл, в зависимости от pH раствора. Хл* – хлорофилл в триплетном возбужденном состоянии

микроокружения пигмента. В случае металлопорфиринов роль микроокружения (макромолекула белка, липидные коллоиды и пр.) может быть весьма существенной (Комиссаров, 2003а, б; Чудинов и др., 2004). Наши предварительные эксперименты в этом направлении продемонстрировали фотокаталитическую активность Хл, находящегося в нековалентном комплексе с макромолекулой альбумина, а также встроенного в мицеллы бромида цетилтриметиламмония, сопоставимую с активностью хлорофилла, иммобилизованного на силикагеле.

Таким образом, хлорофилл проявляет фотозависимую активность в процессе восстановления O_2 до H_2O_2 . Образование H_2O_2 происходит с участием $^1\text{O}_2$, $\cdot\text{OH}$ и $\text{O}_2^{\cdot-}$. Активность Хл зависит от pH системы. Мы полагаем, что и в зеленом листе может образовываться H_2O_2 при участии фотовозбужденного хлорофилла. Данная реакция, таким образом, могла бы относиться к процессам образования эндогенного H_2O_2 при поглощении атмосферного кислорода. В свете вопросов эволюционного развития фотобиологических процессов эту реакцию, по-видимому, можно рассматривать как простейший аналог фотодыхания растений. Влияние H_2O_2 на интенсивность процессов фотодыхания и фотосинтеза в настоящее время надежно показано (Комиссаров, 2003а, б).

3. Разложение пероксида водорода в воде при фотокатализе хлорофиллом

Как показано на рис. 1, накопление H_2O_2 во всех случаях описывается кинетическими кривыми с участием насыщения. Таким образом, при освещении

содержащих хлорофилл водных систем в них образуется и поддерживается некоторый стационарный уровень H_2O_2 . Данный факт указывает на то, что при накоплении определенного количества пероксида водорода с реакцией образования H_2O_2 начинает конкурировать процесс его разложения. В этом случае хлорофилл можно рассматривать в качестве фотокатализатора и реакции образования пероксида водорода, и реакции распада H_2O_2 с выделением кислорода и воды. Последняя из упомянутых реакций представляет интерес как возможная модель предбиологического выделения кислорода из воды в присутствии первичных фотоактивных соединений.

Координирование пероксида водорода хлорофиллом по типу экстралиганда(ов) удалось подтвердить с использованием метода электронной абсорбционной спектроскопии (рис. 4). Последовательное добавление к растворам Хл с концентрацией около 10^{-5} моль/л H_2O_2 до конечной концентрации от 10^{-7} до 10^{-3} моль/л приводит к изменению интенсивности полос в спектрах поглощения Хл с выраженной изобестической точкой.

Для рассмотрения фотокаталитической активности хлорофилла в реакции разложения H_2O_2 использовали нанесенный на силикагель Хл. Образцы готовили по методике, аналогичной описанной выше, однако концентрацию Хл в эфирных растворах для испарения в этом эксперименте варьировали с целью получения фотокатализаторов с различной степенью нанесения Хл.

Кинетические эксперименты по разложению H_2O_2 проводили в фотохимическом реакторе, описанном выше. В реакционный сосуд помещали 10 мл водного раствора H_2O_2 с концентрацией 0,03 моль/л (рН = 6,7) и 200 мг силикагеля с нанесенным Хл. Суспензию перемешивали в течение 5 мин в темноте, после

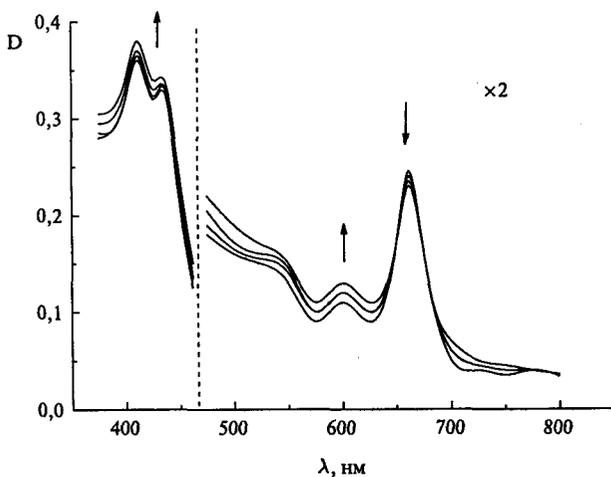


Рис. 4. Изменение спектра поглощения Хл в 50%-м растворе этанола ($\sim 10^{-5}$ моль/л) при добавлении H_2O_2 до конечных концентраций от 10^{-7} до 10^{-3} моль/л. Стрелки, направленные вверх и вниз, показывают соответственно возрастание и снижение интенсивности полос поглощения в спектре Хл при введении в раствор пероксида водорода

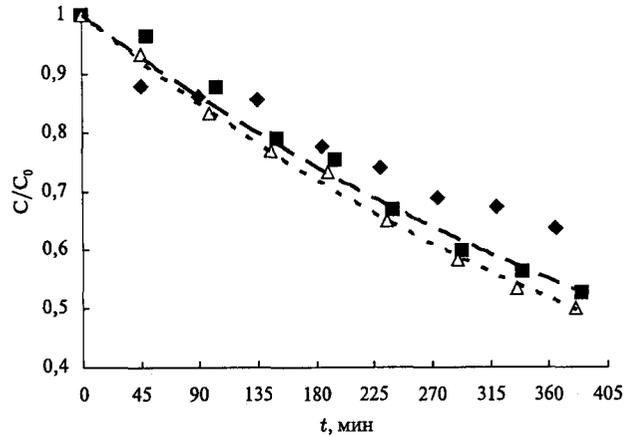


Рис. 5. Кинетика распада H_2O_2 на свету в присутствии иммобилизованного на силикагель Хл. Степень нанесения Хл составляет 0,23 (1), 0,57 (2) и 1,92 мкмоль/г (3). Начальная концентрация H_2O_2 $C_0 = 0,03$ моль/л

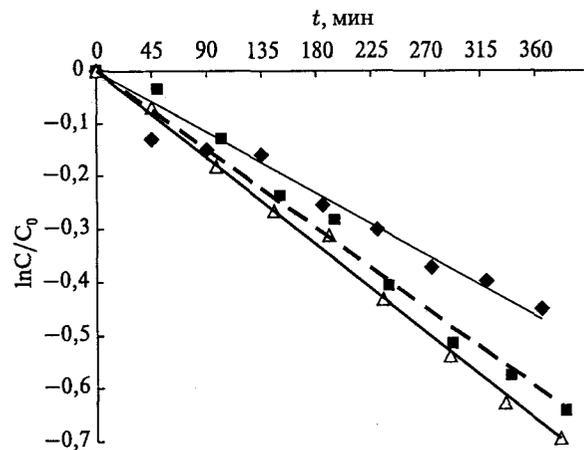


Рис. 6. Линейные анаморфозы кинетических зависимостей, представленных на рис. 5. Номера линий соответствуют номерам кривым на рис. 5

чего, продолжая перемешивание, включали освещение. Опыт проводили при $20^\circ C$. За расходом H_2O_2 следили с помощью метода перманганатометрии.

Полученные образцы иммобилизованного Хл проявляли фотокаталитическую активность в процессе разложения пероксида водорода (рис. 5). Кинетические кривые расщедования H_2O_2 хорошо спрямляются в координатах $\{\ln[H_2O_2]; t\}$ (рис. 6), что позволило принять (псевдо)первый порядок реакции по H_2O_2 . Для образцов со степенью нанесения Хл 0,57 мкмоль/г значение $k_{3ф}$ составило $2,8 \cdot 10^{-5} c^{-1}$, что согласуется с предположением о конкуренции процессов распада и образования пероксида водорода при повышении его концентрации.

Из полученных результатов видно, что фотокаталитическая активность иммобилизованного на силикагеле Хл в реакции разложения H_2O_2 уменьшается при увеличении степени нанесения Хл. По всей видимости, с увеличением удельного содержания Хл растет количество его поверхностных агрегатов, в

которых либо возникают стерические затруднения координированию H_2O_2 , либо существуют каналы дезактивации возбужденных состояний молекул Хл.

Итак, хлорофилл способен фотокатализировать распад H_2O_2 . Это согласуется с представлениями об образовании кислорода в условиях фотокатализа при участии первичных органических молекул на ранних стадиях эволюции.

4. Восстановление неорганического углерода при сопряженном фоторазложении H_2O_2 с участием хлорофилла

В настоящее время значительный интерес представляет вопрос о роли H_2O_2 как донора электронов в процессах природного фотосинтеза и эволюционном абиогенном восстановлении неорганического углерода. Результаты такого исследования могут оказаться полезными при разработке искусственных фотосинтезирующих систем и исследовании таких фундаментальных проблем, как возникновение живой материи.

Отметим, что в свете концепции фотосинтеза, согласно которой H_2O_2 служит источником фотосин-

тетического кислорода (Комиссаров, 2003а, б), H_2O_2 рассматривается и как донор электронов, мигрирующих по электрон-транспортной цепи, приводящей к накоплению NADPH. К настоящему времени получено множество экспериментальных подтверждений стимулирующего влияния пероксида водорода на интенсивность фотосинтеза (Комиссаров, 2003а, б; Апашева, Комиссаров, 1996; Апашева и др., 2006; Лобанов, Комиссаров, 2003, 2005). Поэтому приобретает актуальность вопрос о возможности передачи электрона по цепи $H_2O_2 \rightarrow$ хлорофилл \rightarrow акцептор. Особый интерес вызывает изучение вероятности процесса восстановления неорганического углерода в этих условиях.

Основной особенностью тетрапиррольных пигментов оказывается их способность, переходя под действием света в возбужденное состояние, изменять знак редокс-потенциала φ° . Так, находясь в основном электронном состоянии, молекула пигмента способна окислить донор электронов, а в возбужденном состоянии – передать электрон на доступный и подходящий по восстановительному уровню акцептор. Что существенно, окисление H_2O_2 и HO_2^- значительно термодинамически выгоднее, чем окисление воды.

Суть механизма фотокатализа пигментами схематично представлена на рис. 7 (Лобанов и др., 2004а).

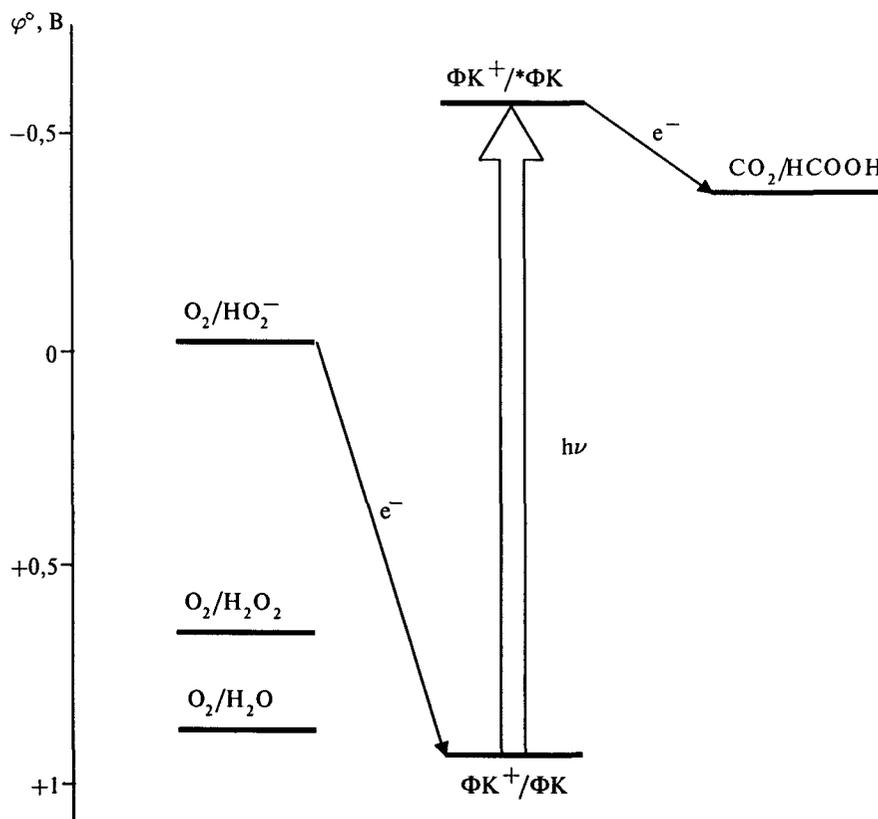


Рис. 7. Схема механизма фотокаталитического действия пигментов (ФК – порфириновый фотокатализатор, например, хлорофилл)

Таблица 1

Термодинамические параметры восстановления CO₂ до CO и органических продуктов

Продукт	Донор электрона	ΔH^0 , кДж/моль	ΔG^0 , кДж/моль
CH ₂ O	H ₂ O	563	521
	H ₂ O ₂	465	405
НСООН	H ₂ O	270	286
	H ₂ O ₂	172	166
CH ₃ OH	H ₂ O	727	703
	H ₂ O ₂	530	464
CO	H ₂ O	569	494
	H ₂ O ₂	377	316
CH ₄	H ₂ O	890	818
	H ₂ O ₂	694	580

В соответствии с рассмотренной схемой существует возможность восстановления CO₂ до органических продуктов (Лобанов и др., 2004а; Lobanov et al., 2003). В связи с этим мы провели расчет и сравнение термодинамических параметров образования различных восстановленных форм диоксида углерода, рассмотрев в качестве доноров электрона воду и пероксид водорода (табл. 1).

Из сравнения термодинамических характеристик, представленных в табл. 1, видно, что реакции с пероксидом водорода требуют меньших энергетических затрат, нежели аналогичные реакции с водой.

Мы провели эксперимент, методически аналогичный опыту по изучению расходования пероксида водорода, но с добавлением в реакционную систему бикарбоната натрия. Начальные концентрации H₂O₂ и NaHCO₃ составляли 0,08 и 0,2 моль/л соответственно. С помощью фотоколориметрического анализа (Лобанов и др., 2004б) показано, что в этой системе при облучении образуется формальдегид (табл. 2). Концентрация образующегося формальдегида растет с увеличением степени нанесения Хл. Следовательно, происходит восстановление бикарбоната натрия пероксидом водорода при фотокатализе иммобилизованным хлорофиллом.

Таблица 2

Концентрация образовавшегося CH₂O при облучении видимым светом в течение 6 ч водных суспензий хлорофилл/силикагель в присутствии пероксида водорода и бикарбонат-аниона

Степень нанесения Хл, мкмоль/г	[CH ₂ O] · 10 ⁴ , моль/л
1,92	1,25
0,57	0,16
0,23	0,087

Таким образом, в водных суспензиях хлорофилл/силикагель в присутствии пероксида водорода существует возможность восстановления неорганического углерода при освещении. Контрольными экспериментами было показано, что формальдегид не образуется в отсутствие пероксида водорода и бикарбоната, а также в темноте.

Полученный результат позволяет предполагать, что и в первичных водоемах на ранних стадиях зарождения биосферы могло происходить не только выделение кислорода, но и образование простейших органических молекул с участием фотохимически активных соединений, попавших на Землю из космического пространства. В целом же рассмотренная в работе система хлорофилл/силикагель/вода, как показано, является удобным объектом для моделирования различных химических и фотохимических процессов, представляющих интерес в свете решения фундаментальной проблемы возникновения и становления биосферы.

Литература

- Анашева Л. М., Комиссаров Г. Г. (1996) Влияние H₂O₂ на развитие растений // Изв. РАН. Сер. биол. № 5. С. 621–623.
- Анашева Л. М., Лобанов А. В., Комиссаров Г. Г. (2006) Влияние флуктуирующего электромагнитного поля на ранние стадии развития растений // ДАН. Т. 406. № 1. С. 108–110.
- Бгатов В. И. (1985) История кислорода земной атмосферы. М.: Недра.
- Брусков В. И., Масалимов Ж. К., Черников А. В. (2001) Образование активных форм кислорода под действием тепла при восстановлении растворенного кислорода воздуха // ДАН. Т. 381. № 2. С. 262–264.
- Брусков В. И., Масалимов Ж. К., Черников А. В. (2002) Образование активных форм кислорода в воде под действием тепла // ДАН. Т. 384. № 6. С. 821–824.
- Буторина Д. Н., Красновский А. А. мл., Приезжев А. В. (2003) Исследование кинетических параметров синглетного молекулярного кислорода в водных растворах порфиринов. Влияние детергентов и тушителя – азида натрия // Биофизика. Т. 48. № 2. С. 201–209.
- Вовк И. Ф. (1979) Радиолиз подземных вод и его геохимическая роль. М.: Недра.
- Галимов Э. М. (1988) Проблемы геохимии углерода // Геохимия. № 2. С. 258–279.
- Головки Т. К. (1999) Дыхание растений (физиологические аспекты). СПб.: Наука.
- Комиссаров Г. Г. (1973) Физико-химическое моделирование структуры и функции природных фотосинтезирующих систем: Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ РАН.
- Комиссаров Г. Г. (2003а) Фотосинтез: физико-химический подход. М.: URSS. 224 с.
- Комиссаров Г. Г. (2003б) Фотосинтез: физико-химический подход // Хим. физика. Т. 22. № 1. С. 24–54.
- Лобанов А. В., Комиссаров Г. Г. (2003) Патент РФ «Средство для стимулирования образования крахмала в процессе фо-

- тосинтеза высших растений» № 2003136381/13(039299) от 17.12.2003.
- Лобанов А. В., Холуйская С. Н., Комиссаров Г. Г. (2004а) Фотокаталитический синтез формальдегида из CO_2 и H_2O_2 // ДАН. Т. 399. № 1. С. 71–73.
- Лобанов А. В., Холуйская С. Н., Комиссаров Г. Г. (2004б) H_2O_2 как донор электронов в каталитическом восстановлении неорганического углерода // Хим. физика. Т. 23. № 5. С. 44–47.
- Лобанов А. В., Комиссаров Г. Г. (2005) Влияние пероксида водорода на образование хлорофиллов в этиолированных листьях // Тез. докл. Пушкинских чтений по фотосинтезу и конф. «Преобразование энергии при фотосинтезе». Пушкино. С. 43.
- Лобанов А. В., Веденева Ю. А., Себякин Ю. Л., Неврова О. В., Жукова Е. Э., Комиссаров Г. Г. (2006) Влияние среды на фотодеструкцию хлорофилла // Тез. докл. XVIII Всероссийского симпозиума «Современная химическая физика». Туапсе. С. 151.
- Лобанов А. В., Неврова О. В., Комиссаров Г. Г. (2007) Фотодеструкция хлорофилла в химических моделях фотосинтеза // Тез. докл. 5-й Всерос. конф. «Молекулярное моделирование». М. С. 65.
- Пармон В. Н. (1985) Проблемы фотокаталитического разложения воды // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Ч. 2. Молекулярные системы для разложения воды. Новосибирск: Наука. 248 с.
- Семененко Н. П. (1990) Кислородно-водородная модель Земли. Киев: Наукова думка.
- Чиков В. И. (1987) Фотосинтез и транспорт ассимилятов. М.: Наука.
- Чудинов А. В., Румянцева В. Д., Лобанов А. В., Чудинова Г. К., Стомахин А. А., Миронов А. Ф. (2004) Синтез конъюгатов бычьего сывороточного альбумина с водорастворимым иттербиевым порфирином // Биоорганическая химия. Т. 30. № 1. С. 99–104.
- Штамм Е. В., Пурмаль А. П., Скурлатов Ю. И. (1991) Роль пероксида водорода в природной водной среде // Успехи химии. Т. 60. № 11. С. 2373–2411.
- Lobanov A. V., Kholuiskaya S. N., Komissarov G. G. (2003) Hydrogen peroxide and fixation of carbon dioxide // Abstr. Mark Vol'pin Memorial Intern. Symposium «Modern Trends in Organometallic and Catalytic Chemistry». Moscow. P. 187.
- Lobanov A. V., Nevrova O. V., Vedeneeva Yu. A., Golovina G. V., Komissarov G. G. (2007) Photodestruction of Chlorophyll in Non-biological Systems // Proceedings of Intern. Conf. «Molecular and Nanoscale Systems for Energy Conversion». Moscow. P. 67–70.
- Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W. (1995) Environmental application of semiconductor photocatalysis // Chem. Rev. Vol. 95. P. 69–96.
- Hong A. P., Bahnemann D. W., Hoffmann M. R. (1987) Cobalt(II) tetrasulfophtalocyanine on titanium dioxide: a new efficient electron relay for the photocatalytic formation and depletion of hydrogen peroxide in aqueous suspensions // J. Phys. Chem. Vol. 91. № 8. P. 2109–2117.

ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРФИРИНОВ ОТ ПРИРОДЫ ЦЕНТРАЛЬНОГО АТОМА МЕТАЛЛА

В. А. Илатовский, Г. А. Птицын, Г. Г. Комиссаров

*Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН
gkomiss@ya.ru*

Исследована зависимость фотокаталитической активности тонких пленок тетрапиррольных соединений от природы центрального атома. Для металлокомплексов фталоцианинов получен ряд активности в зависимости от центрального атома: Ni-Pc < Co-Pc < Cu-Pc < Fe-Pc < Mn-Pc < Ca-Pc = Pd-Pc < Cr-Pc < Vc-Pc < Ag-Pc < H₂-Pc < Mg-Pc < Zn-Pc. Аналогичные ряды получены также для этиопорфиринов, тетрафенилпорфиринов, октаэтилпорфиринов, дейтеропорфиринов. Кроме того, найдено, что комплексы тетрапиррольных соединений с переходными металлами эффективны в темновом катализе. Предполагается, что найденные зависимости могут быть полезны для работ по абиотическому синтезу органических соединений.

Тетрапиррольные соединения (ТПС), в частности фталоцианины (Pc) и порфирины (Pp), характеризуются значительной вариабельностью структуры, высокой термо-, хемо- и фотостойкостью, широкими полосами поглощения в видимой области. Роль ТПС в живой природе, где с их участием проходят практически все процессы энергообмена, определила интенсивность исследования свойств молекул ТПС. В нашей лаборатории проведены систематические исследования фотохимических и фотофизических свойств порфиринов в связи с функциональным моделированием фотосинтеза. В настоящем сообщении рассмотрены фотокаталитические свойства порфиринов в зависимости от природы центрального атома. На наш взгляд, эти результаты могут представить определенный интерес при обсуждении вопросов о происхождении жизни, поскольку участие порфиринов в предбиологической эволюции рассматривается в ряде сценариев формирования биосферы.

Многообразие ТПС в большой мере определяется их способностью образовывать комплексы, в которых лиганд соединяется координационными связями с металлом. Образование Me-ТПС идет с отщеплением двух протонов NH-групп с формированием новой координационной сферы. Металлокомплексы в большинстве случаев – внутренние хеллаты. Все четыре связи Me-N равноценны, при этом степень ионности зависит от природы металла: она высока для Fe, несколько ниже у Cu, а Co дает почти ковалентные связи. В металлах с валентностью больше двух обычно лишь две валентности насыщены связью с лигандом, остальные валентности участвуют в образовании координационных связей с экстралигандами анионной природы. Молекулярная структура ТПС ха-

рактеризуется планарностью и жесткостью макроцикла и сопряженных с ним π-систем, сильным ядерным и электронным экранированием координационной полости N₄, значительным электронным перекрыванием по всему контуру макроцикла. Жесткость «скелета» молекул обеспечивает низкие энергетические потери в фотохимических реакциях, так как возбуждение не приводит к перестройке координационной сферы. Нарушение планарности молекул иногда наблюдается в твердой фазе (Cu-, Pd-тетрафенилпорфирины – гофрированная структура кольца).

Для объективности сравнения параметров пигментных пленок с различными центральными атомами в работе использованы группы металлокомплексов различных ТПС: порфиринов (этиопорфирина, октаэтилпорфирина, тетрафенилпорфирина, дейтеропорфирина) и фталоцианина. Гомогенность исходных ТПС подтверждена с помощью тонкослойной хроматографии, а строение – с помощью ИК-спектроскопии и ЯМР. Все пигменты подвергали предварительной очистке двойной возгонкой в вакууме. Очищенные вещества содержали не более 10⁻⁶ долей примесей. Для регистрации фотоактивности пигментов использовали фотовольтаические ячейки. Пигментированные электроды изготавливали по специально разработанной методике вакуумного напыления. Подложки в виде платиновых (Pt 99,99) дисков диаметром 11 мм (толщина 0,2 мм) подвергали ультразвуковой полировке тонкими абразивами, промывали в дистиллированной воде и высушивали в вакууме. Затем электроды закрепляли на малоинерционном нагревателе из танталовой фольги и отжигали в вакууме 10⁻⁶ торр при T = 1000° С в течение 5 минут. После этого T подложки понижали до 150° С и про-

водили напыление очищенного двукратной возгонкой в вакууме пигмента. Из вспомогательного испарителя ТПС напыляли на плоский испаритель из молибденовой фольги, а затем через фольгу пропускали импульс тока ($t = 1$ мс, $I = 300$ А), мгновенно испаряя тонкий слой пигмента с большой поверхности. При этом рост пленки на подложке шел со скоростью 500 нм/с. Толщину пленок определяли по изменению частоты кварцевого резонатора, вводимого в зону напыления, или по плотности пленки на контрольном стекле. Абсолютную калибровку проводили с помощью микроинтерферометра МИИ-11. Выбор способа очистки подложки, температурные и кинетические режимы напыления позволили получить беспористые поликристаллические пленки чистой α -модификации с высокой фотоактивностью и разбросом параметров не более 15 % (Илатовский и др., 1975, 1978, 1988).

Сравнение фотоактивностей пигментированных электродов по фотопотенциалам (U_{ph}) и фототокам (I_{ph}) проводили при соблюдении одинаковых условий освещения, состава электролита и толщины пленки. Для получения достаточных статистических выборок измерение параметров электродов проводили на оригинальной компьютеризированной фотоэлектрохимической установке, позволившей для каждого из 50 пигментов измерить параметры 30 электродов при рН электролита от 1 до 14. Электролит во всех измерениях – 1М раствор КСl с добавками HCl или КОН. Конструкция фотоэлектрохимической ячейки исключала контакт электролита с непокрытой пигментом частью подложки. Фотопотенциал и фототок измеряли по отношению к насыщенному хлор-серебряному электроду сравнения. Толщина всех пигментных пленок – 50 нм. Освещение: коллимированное излучение ксеноновой лампы сверхвысокого давления со стабилизированным питанием и тепловым фильтром. Световой поток в плоскости пигментированных электродов – 80 мВт/см². Измерение параметров каждой серии электродов начинали при рН = 7, затем с шагом в 1 единицу рН доводили до 1, после чего с тем же шагом увеличивали до 14 и снова возвращались к 7. На каждой ступени рН электроды адаптировали к новому составу электролита не менее двух часов. Временные интервалы свет-темнота выбирали достаточно продолжительными для выхода значений тока или потенциала на стационарные уровни (10–15 минут). Все приведенные в данной работе результаты являются статистическим обобщением по выборкам из 30 однотипных электродов со среднеквадратичным отклонением от взвешенного среднего не более 5 %, поэтому на графиках и в таблицах не указаны разбросы измеряемых параметров.

Рассмотрим полученные результаты по отдельным группам пигментов.

Фталоцианины

В качестве примера на рис. 1 приведены подробные зависимости потенциалов от рН электролита для фталоцианина цинка.

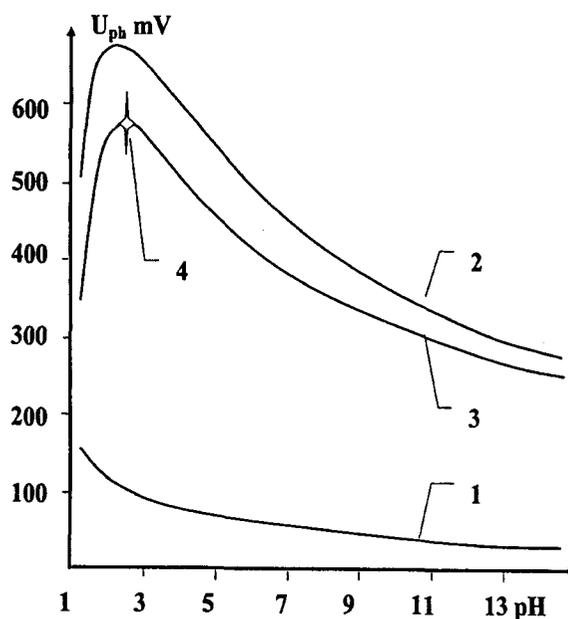
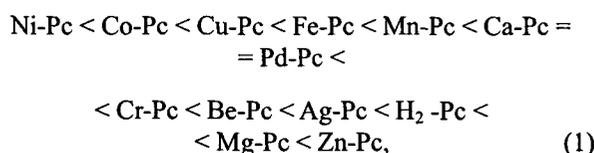


Рис. 1. Зависимость потенциалов пигментированного электрода с пленкой фталоцианина цинка (Zn-Pc) от рН электролита. 1 – темновое значение, 2 – световое значение, 3 – фотопотенциал (разность между световым и темновым значениями), 4 – максимальное значение фотопотенциала и соответствующее ему значение рН электролита

Аналогичные графики получены для всех изученных соединений, но поскольку в них нет принципиальных различий, а характер зависимостей обсуждался ранее, сравнение параметров пигментных пленок удобнее проводить по максимумам фотопотенциала (фототока). Обобщенная сводка их максимальных значений приведена в табл. 1.

В ней пигменты расположены по убыванию U_{ph} , причем различия существенны: $U_{ph}(Zn-Pc) / U_{ph}(Ni-Pc) = 7,1$. Фотопотенциал определяет потенциальный порог возможных в фотоэлектрохимическом элементе реакций и может быть увеличен по сравнению с приведенными величинами на 20–30 % (например, до 700 мВ для Zn-Pc) доведением светового потока до насыщающего (150 мВт/см²). В ряду фотоактивности



положение пигментов коррелирует с уменьшением потенциала ионизации молекул, ослаблением связи металл-лиганд, понижением электронной плотности

Таблица 1

Зависимость максимальных значений фотопотенциалов (U_{ph}) и фототоков (I_{ph}) пленок металлопроизводных тетрапиррольных соединений на платиновых подложках от природы центрального атома

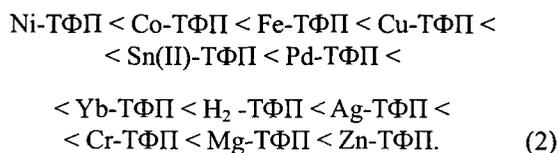
№	Металл	U_{ph}	pH	$\Delta U_{ph}, \%$	I_{ph}	pH	$\Delta I_{ph}, \%$	I_{ph} / I_d
ФТАЛОЦИАНИНЫ								
1	Zn	570	2,5	100	54,0	2,5	100	27
2	Mg	400	2,0	70	21,0	1,5	38	20
3	Cd	380	2,0	67	10,0	1,5	18	22
4	H ₂	300	1,5	52	8,2	1,0	15	16
5	Ag	280	1,5	49	4,6	1,0	8,5	10
6	Bc	250	1,5	43	1,8	1,0	3,3	7
7	Cr	240	1,5	42	6,4	1,0	12	3
8	Pd	210	1,0	37	3,8	0	7,0	3
9	Ca	210	3,0	37	1,1	2,0	2,0	2
10	Mn	200	1,0	35	2,2	0	4,0	0,9
11	Fe	180	0	32	1,4	0	2,5	1
12	Cu	170	0	30	0,9	0	1,6	0,8
13	Co	110	0	19	0,4	0	0,7	0,3
14	Ni	80	0	14	0,3	0	0,5	0,1
ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНЫ								
15	Zn	670	2,5	100	37	2,0	100	40
16	Mg	630	2,0	94	42	2,0	114	40
17	Cr	505	2,0	75	30	1,5	81	32
18	Ag	455	1,6	68	7	1,3	20	30
19	H ₂	435	1,4	65	24	1,2	64	24
20	Yb	420	1,0	63	7,4	1,0	20	22
21	Pd	400	1,0	60	16	1,0	43	25
22	Sn(II)	350	1,0	52	13	1,0	35	23
23	Cu	310	0,5	46	8	0,5	22	18
24	Mn	280	0	41	6	0	16	12
25	Fe	220	0	33	4	0	11	7
26	Co	180	0	27	1,8	0	5	2
27	Ni	100	0	15	1,4	0	4	0,8
ЭТИОПОРФИРИНЫ								
28	Zn	520	3	100	18	2	100	32
29	Mg	450	3	86	16	2	89	30
30	H ₂	230	5	44	3,2	3	18	22
31	Cu	200	2	38	2,8	2	16	15
32	Pd	200	1	38	3,0	1	16	12
33	Mn(II)	165	1	32	2,0	1	11	9
34	Fe	160	1	31	2,1	1	12	8
35	Co	120	0	23	1,1	0	6	2
36	Ni	90	0	17	0,6	0	3	1
ОКТАЭТИЛПОРФИРИНЫ								
37	Zn	550	3	100	21	3	100	42
38	Mg	450	3	81	16	2	76	40
39	H ₂	250	7	45	6	2	29	35
40	Cu	240	2	43	3,8	1	18	24
41	Fe	200	1	36	2,8	1	13	9
42	Co	140	0	25	1,4	0	6	1,5
43	Ni	110	0	20	1,1	0	5	0,7
ДЕЙТЕРОПОРФИРИНЫ								
44	Zn	390	3	100	8,4	2	100	22
45	Mg	400	3	102	7,2	2	86	22
46	H ₂	200	5	51	3,2	3	38	16
47	Cu	200	2	51	2,0	1	24	9
48	Fe	140	1	36	1,2	1	14	5
49	Co	100	1	26	0,7	0	8	1,2
50	Ni	60	0	15	0,2	0	2	0,3

U_{ph} – в мВ, I_{ph} – в мкА, ΔU_{ph} – отношение U_{ph} пленки к U_{ph} того же пигмента с Zn, ΔI_{ph} – отношение I_{ph} пленки к I_{ph} того же пигмента с Zn, I_{ph} / I_d – отношение фототока к темновому току, pH – значения водородного показателя, при котором достигаются максимальные значения параметра (U_{ph}, I_{ph}).

на центральном атоме и относительным ее увеличением на периферии молекул, что способствует повышению фотоактивности пленок в результате уширения подуровней в дискретной структуре зоны проводимости при большем перекрытии цепей π -электронного сопряжения соседних молекул.

Тетрафенилпорфирины (ТФП)

Все эксперименты с порфиринами принципиально не отличаются от работы со фталоцианинами, но несколько меньшая термо- и хемостойкость порфиринов потребовали тщательного подбора температурных режимов напыления и многократного прохождение по рН в различных направлениях. Полученные при этом зависимости $U_{ph}(pH)$, $I_{ph}(pH)$ для ТФП похожи на аналогичные графики для фталоцианинов. Ряд фотоактивности (2) хорошо согласуется с рядом (1):



Фотоактивность Me-ТФП в некоторых случаях выше, чем у Me-Рс, и так же меняется при переходе от ионной к ковалентной связи: $U_{ph}(\text{Zn-ТФП}) / U_{ph}(\text{Co-ТФП}) = 7$; $I_{ph}(\text{Zn-ТФП}) / I_{ph}(\text{Co-ТФП}) = 40$. Устойчивость фотоактивных комплексов в кислотных электролитах несколько ниже: выход дикатионов Mg-, Zn-ТФП в электролит регистрируется уже при рН = 2,5–3, в то время как Co-ТФП стабилен и при рН = 1. Сказываются и существенные отличия в структуре макрокольца. У ТФП в азаположениях находятся атомы углерода, а не азота, и отсутствуют бензольные кольца в сопряжении с пиррольными, но на метиновых мостиках атомы водорода замещены фенильными группами, донирующими электроны в цепь сопряжения и увеличивающими кольцевые токи. Это вызывает повышение электронной плотности на пиррольных кольцах, увеличивает перекрытие π -орбиталей соседних молекул и способствует повышению фотоактивности, но на фоне столь сильного возмущения перераспределение электронной плотности, связанное с центральным атомом, не столь заметно, как у фталоцианинов, и положение Me-ТФП в ряду (2) определяется, в основном, потенциалом ионизации молекулы и строением d-оболочек переходных металлов.

Этиопорфирины

Абсолютные значения U_{ph} , I_{ph} у этиопорфиринов гораздо ниже, чем у ТФП, но, несмотря на значительные отличия в строении макрокольца, ряд фотоактивности по центральному атому полностью соответствует (2). Структура макрокольца ничем не

примечательна, кроме понижения группы симметрии по сравнению с ТФП и фталоцианинами.

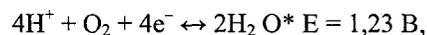
Октаэтилпорфирины

По структуре близки к этиопорфиринам, но этильное замещение более полное, вследствие чего молекула приобретает симметричный вид. Значения U_{ph} , I_{ph} промежуточные между ТФП и этиопорфиринами, зависимость параметров от центрального атома повторяется полностью.

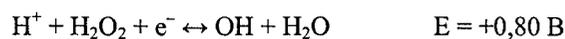
Дейтеропорфирины

Для дейтеропорфиринов характерна существенная потеря симметрии ввиду появления двух остатков пропионовой кислоты на пиррольных кольцах. Такое замещение практически не влияет на распределение электронной плотности, но создает трудности в компактной упаковке молекул при конденсации на подложке. Возможно, именно по этой причине дейтеропорфирины имеют самые плохие параметры в рассмотренной группе Рг. U_{ph} , I_{ph} малы, но зависимость от центрального атома повторяется полностью.

Поскольку все измерения параметров пигментированных электродов проведены в 1М КСl электролите без каких-либо донорно-акцепторных добавок, основной катодной реакцией является восстановление кислорода, а анодной – окисление Ag. Для анализа влияния центрального атома на фотоэлектрохимические свойства пленок ТПС рассмотрим более подробно взаимодействие растворенного в электролите кислорода с поверхностью пленки пигмента. При этом чисто электрохимический, или полупроводниковый, подход не совсем пригоден, поскольку с момента адсорбции O_2 на поверхности электрода необходимо учитывать некоторые особенности этой молекулы с позиций квантовохимических представлений. Хотя по электрохимическому потенциалу кислород является сильным 4-х электронным окислителем:



одновременный перенос четырех или даже двух электронов квантовохимически маловероятен (Katakis, Gordon, 1987) и рассматривать восстановление кислорода можно только по 4-х-стадийному механизму:



Первый одноэлектронный этап имеет отрицательное значение $E = -0,32 \text{ В}$, и эта реакция может быть достаточно показательной для сравнения фото-

активностей пигментов в процессах, требующих значительной энергии активации. Наличие активационного барьера в данном случае обусловлено несколькими причинами. В первую очередь, отталкиванием переносимого на O_2 электрона собственными электронами молекулы. Добавление первого электрона на π -разрыхляющую орбиталь молекулы кислорода (основное электронное состояние $kk(s)(s)(p = p)(p = p)$) вызывает увеличение длины связи, «распухание» электронного облака, уменьшение электронной плотности и электронного отталкивания, что облегчает перенос последующих электронов. Другая причина, вызывающая затруднения в переносе первого электрона, связана с наличием неспаренных электронов на 2-х π -орбиталях молекулы O_2 (основное состояние $^3\Sigma_g^-$). Необходимость сохранения спиновой мультиплетности делает процесс окисления органического соединения (S-состояние) кислородом (T-состояние) с выходом продукта в S-состоянии маловероятным без активации O_2 , перевода ее в возбужденное состояние $^1\Delta_g$, в котором оба электрона с антипараллельными спинами расположены на одной π^* -разрыхляющей орбитали. Наличие второй свободной π^* -разрыхляющей орбитали увеличивает кислотные свойства (способность к акцептированию электрона) состояния $^1\Delta_g$. Необходимая для перехода в $^1\Delta_g$ энергия (94 кДж/моль) может быть получена в результате тепловой, химической, электромагнитной активации. На пигментированном электроде незаряженная форма адсорбции O_2 создает дефект-ловушку, на которой может происходить диссоциация фотогенерированного синглетного экситона на электрон и дырку с последующим захватом электрона кислородом и образованием свободной дырки. Далее O_2 вступает в реакцию с акцептором из электролита, например H^+ , освобождая место на поверхности для новых молекул. Предполагая такой механизм, следует учитывать, что заряженная ловушка имеет большое сечение захвата для дырок и конкурирующий процесс рекомбинации может пройти раньше, чем перенос электрона в электролит. Увеличение концентрации поверхностных ловушек, до определенного предела пропорциональной концентрации акцепторов в электролите, облегчает образование свободных носителей тока, но сближение центров захвата одновременно увеличивает вероятность поверхностной рекомбинации. Однако зависимость $I_{ph}([O_2])$ – монотонно возрастающая, линейная, соответствует реакции первого порядка вплоть до концентрации поверхностных центров 10^{15} см^{-2} . Это можно объяснить, если несколько иначе взглянуть на процесс восстановления O_2 на поверхности ТПС, выйдя за рамки полупроводниковых представлений. Кислород взаимодействует в данном случае с совокупностью конкретных органических молекул, и фотохимическая аналогия позволяет предположить, что на координированную O_2 при взаимодействии с экс-

тоном переносится возбуждение, а не заряд, и образуется активированная форма O_2 , которая обратимо окисляет молекулу пигмента, забирая электрон на свободную π^* -разрыхляющую орбиталь. Существенное отличие здесь в том, что рекомбинация маловероятна. Аннигиляция электрона и дырки – это фактически возвращение электрона с незаполненной орбитали кислорода на органическую молекулу, т. е. спиновое состояние O_2 остается прежним, способным без дополнительной активации снова захватить электрон. В предельном случае возможна осцилляция электрона между этими двумя состояниями, но, учитывая, что в электролите высокая концентрация водородных ионов, более вероятен необратимый захват этого «виртуального» электрона. Практически это означает сильное ослабление поверхностной рекомбинации и ее независимость от концентрации адсорбированных молекул, т. е. учет спинового состояния молекулы кислорода в конечном счете объясняет линейную зависимость фототока от концентрации O_2 (в пределах до уровня насыщения).

Сравнение результатов для исследованных ТПС показывает, что изменения периферии и замещения в основном кольце сопряжения не меняют характер зависимостей, оказывая воздействие только на абсолютную величину сигналов и их количественные соотношения. Наблюдаются отчетливые максимумы для элементов II группы и сильное уменьшение фототоклика при переходе к элементам III группы. Для темнового тока зависимости прямо противоположны – максимумы темновой каталитической активности приходятся на элементы группы Fe, что соответствует результатам исследований по гетерогенному катализу на ТПС в темноте (Alt et al., 1972).

Как уже отмечалось, активация основного состояния O_2 с переходом в $^1\Delta_g$ требует энергии 94 кДж/моль, однако снятие спиновых запретов для перехода электрона на O_2 в основном состоянии возможно при координации на катализаторе, орбитали которого обеспечивают хорошее перекрывание с орбиталями кислорода. Сложность электронного строения комплексов ТПС создает многовариантность координации этих молекул с кислородом. Из всех исследованных ТПС только комплексы d-элементов могут обеспечить двойное перекрывание при координации O_2 на центральном атоме. Разнообразие форм и ориентаций d-орбиталей, малая разница их энергий, существование нескольких окисленных состояний и высокая спиновая мультиплетность позволяют переходным металлам в таком лигандном окружении реагировать с многими донорами и акцепторами без нарушения симметрии и правил сохранения спина. Перекрывание d-орбиталей переходного металла с орбиталями O_2 очень сложное и зависит от количества d-электронов и геометрии их орбиталей. Есть немало вариантов активации O_2 такими металлами, как Co, Ni, Fe, особенно в тех случаях, когда металл взаимодействует с лигандом, обладающим мощной

системой электронного сопряжения, способной выступать в качестве донора электронов. Тогда образование экстракомплекса с O_2 возможно и без фактического переноса электрона на O_2 , поскольку увеличение электронной плотности на одной π^* -разрыхляющей орбитали, как правило, сопровождается донированием электронной плотности с другой, переходом к конфигурации ($^1\Delta_g$). Далее возможно окисление какого-либо субстрата или лигандного окружения металлокомплекса, а в некоторых случаях только частичный перенос заряда, как, например, в гемоглобине. Именно поэтому в периодической зависимости от атомного номера металла переход от элементов второй группы к элементам восьмой группы сопровождается увеличением I_d и уменьшением I_{ph} в результате усиления перекрывания орбиталей металла с орбиталями кислорода и его темновой активации с образованием заряженной формы адсорбции. С полупроводниковых позиций это приводит к уменьшению вероятности эффективной дезактивации экситонов с образованием свободных носителей тока, смещению уровня Ферми, уменьшению тянущего поля, т. е. создает условия понижения квантового выхода по току. С точки зрения катализа, экстракомплекс O_2 с d-элементами в лигандном окружении достаточно активирован и без световой энергии. Для фталоцианинов каталитическая активность убывает в ряду: Fe-Pc > Co-Pc > Cu-Pc > Zn-Pc, Mg-Pc, Be-Pc.

Таким образом, экспериментальные и литературные данные позволяют сделать вывод, что комплексы переходных металлов, имеющие меньше 8 d-электронов, способны давать эффективное перекрывание с π^* -разрыхляющими орбиталями O_2 и активировать его до состояния $^1\Delta_g$ в темноте, что определяет их высокую каталитическую активность и плохие фотовольтаические свойства. Наиболее сильно это проявляется у элементов группы переходных металлов. Элементы только с s и p-электронами не образуют координационные связи с O_2 , и их комплексы имеют большие U_{ph} , I_{ph} благодаря высокой концентрации незаряженной формы адсорбции на поверхности пленки. Среди d-элементов особое положение занимает Zn. Этот элемент – единственный, имеющий полностью заполненную d-оболочку, электроны которой не принимают участия в химических реакциях. Высшие занятые молекулярные орбитали не могут обеспечить перекрывание с орбиталями O_2 , т. е. комплексы этого d-элемента ведут себя как соединения с непереходными металлами. В этом случае координация O_2 идет на макрокольце Zn-ТПС, причем, благодаря малому потенциалу ионизации, при освещении комплекса (практически это соединение дианиона ТПС, являющегося сильным восстановителем, с Zn) образуются катион-радикал Zn-ТПС и восстановленная молекула O_2 . Отмечавшееся уменьшение стабильности комплексов с высокой фотоактивностью связано с уменьшением их потенциала ио-

низации. При больших токах и концентрации H^+ -ионов часть монокатионной формы переходит в дикационную (что регистрируется спектрально в экспериментах) и поступает в электролит (фотодеструкция пленки). В стабильных формах типа Co-Pc с высоким потенциалом ионизации и ковалентной связью металл–лиганд образование дикатионов не наблюдали, пленки оставались устойчивыми даже в кислотных растворах с концентрацией до 30 %. Наши данные подтверждают связь фотоактивности и устойчивости пленок ТПС с потенциалом ионизации пигментов и увеличение эффективности фотопереноса электрона к координированному на пиррольном кольце акцептору при увеличении электронной плотности на периферии молекул. Так, в измерениях фотоактивности металлокомплексов феофетина было показано, что для Me с постоянной валентностью координация акцептора и перенос электрона идет на кольце молекулы, причем сдвиги ЯМР-поглощения протонов дают основания считать донором неподеленной пары электронов атом азота второго пиррольного кольца.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что комплексы ТПС с переходными металлами эффективны в темновом катализе (топливные элементы, перенос кислорода в биосистемах), поскольку специфическое строение их d-оболочек обеспечивает сильное перекрывание с орбиталями акцептора и темновой перенос электрона с изменением валентности металла. Этому способствует ковалентная связь с лигандом и высокая электронная плотность на центральном атоме. В комплексах элементов с постоянной валентностью и ионной связью с лигандом координация и восстановление акцептора идет, вероятно, на пиррольных кольцах. Эффективность фотовосстановления увеличивается с уменьшением потенциала ионизации ТПС и ростом электронной плотности на периферии молекул.

Эти данные открывают возможность направленного синтеза и отбора более активных ТПС по комплексообразующим элементам, определяют путь дальнейшей структурной сенсibilизации пигментных пленок при модификации макрокольца молекул: пример ТФП показывает, что заместители могут значительно менять распределение электронной плотности в системе сопряжения и на пиррольных кольцах.

Квантовохимические расчеты очень наглядно демонстрируют изменения распределения электронной плотности в молекулах ТПС. С появлением достаточно совершенной вычислительной техники и программного обеспечения у нас появилась возможность дополнить экспериментальные исследования математическим моделированием структурных изменений молекул, что позволит перейти на качественно новый уровень исследований.

Квантовохимические расчеты, выполненные для нескольких десятков пигментов ТПС, подтверждают выводы, сделанные на основании экспериментальных данных. Для будущих исследований очень пока-

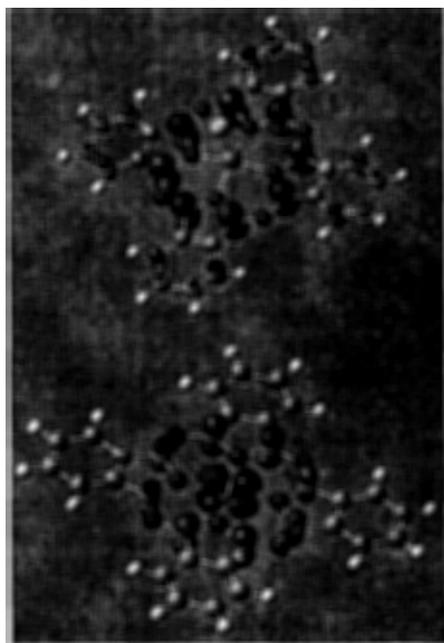


Рис. 2. Распределение электронной плотности в молекулах Mn-Pc (внизу) и MnCl-Pc (вверху)

зательно сравнение электронных структур соединений с одинаковыми атомами металла после добавления экстралиганда, например атома хлора (рис. 2). Возможно, поиск оптимальной структуры тетрапиррольных соединений целесообразно проводить именно среди экстракоординированных соединений.

Приведенные в настоящем сообщении результаты позволят, на наш взгляд, оптимизировать поиск порфиринов для проведения исследований по абиогенному синтезу органических веществ из углекислоты, воды, пероксида водорода при действии света. Немалый интерес они представляют и для понимания некоторых аспектов зарождения и эволюции жизни на Земле. В частности, величины фотопотенциалов некоторых порфиринов вполне достаточны для разложения воды с выделением кислорода, особенно в присутствии пероксида водорода (Комиссаров, 2003). В этом случае возможно накопление кислорода в атмосфере Земли со всеми вытекающими последствиями еще до появления любых форм жизни. Адсорбция порфиринов на породах типа цеолитов может многократно усилить этот эффект. Кроме того, различия во взаимодействии порфиринов с кислородом показывают их способность катализировать реакции даже с изменением спина, что могло

сыграть решающую роль в построении первичных «энергогенераторов», – без притока и конверсии энергии ни возникновение, ни развитие жизни невозможно. В связи с этим интересно отметить, что наши результаты объясняют, почему в хлорофилле центральный атом – Mg, а в гемме – Fe. Как было показано выше, наиболее высокую фотоактивность проявляют комплексы с цинком, а с магнием – несколько меньшую. Но распространенность магния в земной коре в 446 раз больше, чем цинка. Не удивительно, что в природных условиях это стало более важным фактором, чем максимальная фотоактивность. Аналогичная ситуация и с выбором переносчиков энергии, промежуточных акцепторов электронов и т. п. Например, для переноса кислорода более рациональны комплексы никеля, но он встречается в земной коре в 750 раз реже, чем железо.

Таким образом, полученные результаты создают немало поводов для размышления, поскольку можно подробно обсудить и роль структуры макрокольца молекул в возможных сценариях возникновения жизни, и вероятность самопроизвольного синтеза различных порфиринов, однако это выходит за рамки данной работы и, скорее всего, будет рассмотрено в отдельной статье.

Литература

- Илатовский В. А., Овчаров Л. Ф., Шляховой В. В., Комиссаров Г. Г. (1975) Зависимость параметров пигментированных электродов и их воспроизводимости от условий нанесения пигментной пленки // Журн. физической химии. Т. 49. № 5. С. 1351.
- Илатовский В. А., Дмитриев И. Б., Комиссаров Г. Г. (1978) Влияние работы выхода электрона из подложки на активность тонких пленок фталоцианина // Журн. физической химии. Т. 52. № 10. С. 2551–2553.
- Илатовский В. А., Апресян Э. С., Комиссаров Г. Г. (1988) Повышение фотоактивности фталоцианинов при структурной модификации тонкопленочных электродов // Журн. физической химии. Т. 62. № 6. С. 1612–1617.
- Комиссаров Г. Г. (2003) Фотосинтез: физико-химический подход. М.: URSS. 224 с.
- Alt H., Binder H., Lindner W., Sandstede G. (1972) Organic catalysts for oxygen reduction. Seattle-London. Electrocat. to fuel cells. 113 p.
- Katakis D., Gordon G. (1987) Mechanisms of inorganic reactions. N. Y.: A Wiley-interscience publ.; J. Willy & Sons. 384 p.

ГЛАВА III

ФОРМИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ ЗЕМЛЯ–ЛУНА. ПРОЦЕССЫ В ПРОТОПЛАНЕТНОМ ОБЛАКЕ

<i>Э. М. Галимов</i>	
Современное состояние проблемы происхождения системы Земля–Луна.....	213
<i>М. Я. Маров, А. В. Колесниченко, А. Б. Макалкин, В. А. Дорофеева, И. Н. Зиглина, А. В. Чернов</i>	
От протосолнечного облака к планетной системе: Модель эволюции газопылевого диска.....	223
<i>В. В. Адушкин, А. В. Витязев, Г. В. Печерникова</i>	
В развитие теории происхождения и ранней эволюции Земли.....	275
<i>А. В. Забродин, Е. А. Забродина, М. С. Легкоступов, К. В. Мануковский, Л. А. Плинер</i>	
Некоторые модели описания протопланетного диска Солнца на начальной стадии его эволюции.....	297
<i>О. Л. Кусков, В. А. Кронрод</i>	
Валовый состав и размеры ядра Луны	317
<i>А. А. Ле-Захаров, А. М. Кривцов</i>	
Разработка алгоритмов расчета столкновительной динамики гравитирующих частиц для моделирования образования системы Земля–Луна в результате гравитационного коллапса пылевого облака.....	329
<i>А. А. Арискин, О. И. Яковлев, К. А. Бычков, Г. С. Бармина, Г. С. Николаев</i>	
Импульсный нагрев конденсатов газовой-пылевой небулы как механизм сопряженного образования силикатных хондр и металла	345

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОИСХОЖДЕНИЯ СИСТЕМЫ ЗЕМЛЯ–ЛУНА

Э. М. Галимов

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН
galimov@geokhi.ru

Распространенная гипотеза образования Луны в результате катастрофического столкновения Земли с другим соизмеримым по массе планетным телом (гипотеза мегампакта) сталкивается с принципиальными трудностями. В то же время гипотеза параллельного образования Луны и Земли при коллапсе и фрагментации крупного пылевого сгущения согласуется с геохимическими фактами. Показано, что испарение 40 % расплава хондритового состава приводит к материалу, имеющему состав, близкий к составу Луны, включая низкое содержание железа. Испарение с поверхности частиц в сжимающемся пылевом облаке является также решающим фактором, обеспечивающим фрагментацию сгущения. Разработана компьютерная динамическая модель этого процесса. Проблема происхождения Луны тесно связана с проблемой реконструкции условий возникновения жизни на Земле.

Вопрос о происхождении Луны имеет прямое отношение к процессу и условиям зарождения жизни, так как становление крупного спутника Земли, как-вым является Луна, в значительной мере определило догеологическую (4,5–4,0 млрд лет назад) историю Земли и ту сцену, на которой зародилась жизнь.

Начало истории протопланетного облака, окружавшего Солнце, датируется появлением первых твердых образований, представленных тугоплавкими глобулами, обогащенными Са и Al. Они были впервые обнаружены в метеорите Allende и названы CA1-включениями. Последние определения возраста CA1-образований: $4567,2 \pm 0,6$ млн лет (Amelin et al., 2002); $4567,59$ млн лет (Bouvier et al., 2008); $4568,6 \pm 0,7$ млн лет (Kleine et al., 2008a). Таким образом, возраст Солнечной системы составляет $4567,5$ млн лет с точностью $\pm 0,5$ млн лет.

Наиболее примитивным веществом Солнечной системы считаются углистые хондриты типа CI (Ivupa, Orguel, Murchison). Они содержат много углерода, в том числе органические соединения, включая аминокислоты, гидроксикислоты, минералы, содержащие воду (гидросиликаты), карбонаты. Их элементный состав ближе всего к космическому. Они представляют собой, очевидно, продукт агломерации пылевой части межзвездной газопылевой туманности, коллапс которой сформировал Солнце. Эта часть не претерпела существенного температурного воздействия в процессе образования Солнца за исключением мягкой гидротермальной обработки. Пары воды образовывались в результате восстановления первичным водородом окислов (прежде всего железа), входящих в состав пылевых частиц, находящихся в более высокотемпературной внутренней

зоне Солнечной системы, где формировались планеты земной группы. Углистые хондриты более превращенных классов: CM, CO, CR – представляют собой смесь хондр и температурно метаморфизованной углеродистой матрицы.

Хондры, представляющие собой субмиллиметровые частицы, слагающие основную массу наиболее распространенной разновидности метеоритов – хондритов, возникли на 1–4 млн лет позже возникновения Солнца. Причем хондры метеоритов разного петрологического класса образовались в несколько разное время. Хондры метеоритов H-, L-, LL- и CO-классов образовались 1–3 млн лет после CA1 образований, а хондры метеоритов CR-класса 2–4 млн лет (Kurahashi et al., 2008; Kleine et al., 2008a).

Хондры имеют силикатный состав и сформировались как продукт переплавленных ранних конденсатов в допланетном газопылевом облаке, окружавшем Солнце (Leibourel et al., 2006; Ebel, 2005).

Помимо хондр и тугоплавких глобул в первые 5 млн лет начали формироваться и более крупные агломерации. Очевидно, они могли возникать в результате неупругого столкновения расплавленных частиц. Далее расплавленное состояние поддерживалось тепловыделением еще не распавшихся к этому времени короткоживущих радиоактивных изотопов, таких как ^{26}Al ($T_{1/2} = 0,73$ млн лет). Фрагменты этих образований известны как метеориты-ахондриты. Родительские тела ахондритов испытали процесс магматической дифференциации. Различают несколько петрологических классов ахондритов. Определения возраста при помощи ^{26}Al – ^{26}Mg датирования дают следующие значения времени возникновения их с момента образования Солнечной системы: мезосидериты –

2,87 млн лет, эвкриты – 3,14 млн лет, ангриты – 4,81 млн лет (*Schiller et al.*, 2008).

Размер родительских тел метеоритов неизвестен. Считается, что планетезимали росли от метровых к километровым и стокилометровым размерам. В результате столкновений они объединялись в тела все большего размера, пока во внутренней части Солнечной системы не остались четыре планеты: Меркурий, Венера, Земля и Марс. Столкновительный механизм работает, начиная с планетезималей приблизительно 10-километрового размера.

Твердые тела меньшего размера скорее дробились бы, чем объединялись. Поэтому модель роста твердых тел в начальный период их аккумуляции отсутствует. Мы полагаем, что существенную роль играл другой – нестолкновительный – механизм. Об этом позже.

Возраст образований планетного размера определить гораздо сложнее. Они имеют геологическую историю, в течение которой вещество их испытало глубокую дифференциацию и не любая часть этой дифференцированной системы доступна для исследования. Это касается даже Земли, тем более других планет, с которых мы либо не имеем вещества, либо имеем лишь случайные образцы: SNC-метеориты с Марса, образцы, доставленные с поверхности Луны, и лунные метеориты.

Возраст Земли был определен Паттерсоном в $4,5 \cdot 10^9$ лет более полувека назад при помощи U/Pb метода. Эта величина оказалась очень близкой к современной оценке $4,567 \cdot 10^9$ лет. Однако последняя получена при допущении, что Земля и метеориты начали образовываться одновременно. Для этого, однако, нет оснований.

Известно, что в составе всех космических тел наблюдается дефицит летучих по сравнению с солнечной распространенностью. Ближе всего к первичному составу углистые хондриты типа CI. Обыкновенные хондриты обеднены летучими по сравнению с углистыми. Земля обеднена летучими по сравнению с хондритами. В еще большей степени обеднена летучими Луна. Например, отношение летучего K к нелетучему урану на Земле ($K/U = 11 \cdot 10^3$) почти в 6 раз ниже, чем в углистых хондритах ($K/U = 60 \cdot 10^3$). На Луне оно еще ниже ($K/U = 2,5 \cdot 10^3$). Важной особенностью, характеризующей утрату летучих Луной, является то, что степень ее обедненности не зависит от атомной массы элемента, а целиком определяется его летучестью. Например, Луна обеднена Rb в большей степени, чем K и Na, хотя Rb более тяжелый элемент. Луна исключительно обеднена свинцом. Это один из наиболее тяжелых летучих элементов. Гравитационно он способен удерживаться не только Луной, но и телами гораздо меньшей массы. Это говорит о том, что утрата летучих происходила с поверхности сравнительно небольших тел или частиц. В то же время это не связано с процессами, протекавшими в протопланетном облаке, так как каждое

космическое тело обеднено летучими по-своему, т. е. это – процесс, связанный с формированием самого тела, а не предшествовавший ему.

Луна весьма рано утратила Rb, так как в целом она характеризуется очень низким отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Радиоактивный Rb является источником ^{87}Sr . Отношение Rb/Sr для углистых хондритов 0,3, для Земли 0,03, а для Луны 0,009. В то же время Rb был утрачен не ранее 10 млн лет после образования Солнечной системы, так как в противном случае Луна не успела бы накопить радиогенный стронций, характеризующий его начальные изотопные отношения в Луне (*Halliday, Parcelly*, 2001). Иначе говоря, вещество, предшествовавшее образованию Луны, около 10 млн лет развивалось в среде, где Rb имел относительно высокое хондритовое содержание.

Очевидно, порядок 10 млн лет отвечает времени начала аккумуляции крупных тел планетного размера.

Это приводит к мысли, что наряду с образованием небольших твердых тел, значительная часть протопланетной небулы оставалась в пылевидном состоянии. Пылевые частицы собирались в сгущения, которые, сталкиваясь, объединялись и росли в размерах. Быстрой конденсации сгущений в твердые тела, как полагал, например, В. С. Сафронов (1969), вероятно, препятствовало наличие газа, возможно, ионизация и радиационное отталкивание, обусловленное распадом короткоживущих изотопов. Солнечный ветер на стадии T-Таури выдувал газ из внутренней зоны Солнечной системы. Со временем наступали условия, когда гравитационное взаимодействие оказывалось достаточным для сжатия (коллапса) пылевого облака. В результате образовались тела лунного и большего размера, которые служили зародышами планет. Время пребывания первичного вещества в виде растущего газопылевого сгущения, вероятно, как раз отвечает упомянутому периоду приблизительно в 10 млн лет предпланетного развития.

Соответствующую модель эволюции сгущений развивали А. Э. Гуревич и А. И. Лебединский (1950), Н. И. Козлов и Т. М. Энеев (1977), Т. М. Энеев (1979).

Этот подход лег в основу гипотезы происхождения Земли и Луны как двойной системы в процессе коллапса пылевого сгущения (*Галимов*, 1995). Центральной частью этой идеи является испарительный механизм утраты железа Луной. К изложению ее мы обратимся позже.

Рассматривались разные гипотезы формирования Луны. Ранние гипотезы по тем или иным причинам были оставлены. Начиная с середины 70-х гг. доминирующее положение, по крайней мере в западной литературе, приобрела гипотеза мегаимпакта. Она была выдвинута двумя группами американских исследователей (*Hartmann, Davis*, 1975; *Cameron, Ward*, 1976). Согласно этой гипотезе на заключительной стадии аккумуляции Земли произошло ее столкновение с крупным телом размером с планету Марс. В результате столкновения расплавленное вещество

силикатной мантии Земли было выброшено на околоземную орбиту и аккумуляровалось в Луну. Компьютерное моделирование показало, что такой сценарий действительно возможен (Benz, Cameron, 1990; Melosh, Kipp, 1989).

Главная проблема, которая вставала перед исследователями, пытающимися объяснить происхождение Луны, – это необходимость ответить на вопрос: почему Луна в отличие от Земли содержит в своем составе гораздо меньше железа? Содержание железа в Земле составляет 33,5 % а в Луне 10–15 % (рис. 1). Земля имеет ядро, которое на 90 % состоит из железа и составляет 32 % всей массы Земли, в то время как Луна, исходя из ограничений по плотности и моменту инерции, не может содержать металлическое ядро с массой, превышающей 5 % ее массы.

Гипотеза мегаимпакта давала этому простое объяснение: Луна образовалась за счет вещества мантии Земли, когда основная часть железа уже сконцентрировалась в металлическом ядре. Столкновением можно объяснить также другую особенность системы Земля–Луна – аномально высокий вращательный момент этой системы в сравнении с моментом других внутренних планет Солнечной системы.

В начале 90-х гг. я высказал предположение, что дефицит железа на Луне может быть связан с ее высокотемпературным гезисом: Луна обогащена тугоплавкими элементами (Al, Ca, Ti и т. д.), а относительно летучий FeO утрачивался путем испарения вместе с другими летучими элементами (Галимов, 1995). Однако к этому времени приобрела популярность и практически всеобщее признание гипотеза мегаимпакта.

Гипотеза мегаимпакта получила поддержку у геохимиков, так как в первоначальной версии она согласовывалась с известными чертами родственности вещества Луны и земной мантии. Прежде всего, полностью совпадала такая важная космогенетическая характеристика, как соотношение трех изотопов кислорода ($^{16}\text{O}/^{17}\text{O}/^{18}\text{O}$) в породах Земли и Луны (Ringwood, 1986; Wanke, 1986).

В первоначальную версию мегаимпакта вскоре, однако, были внесены принципиальные изменения. Самое главное, оказалось, что расплавленное вещество, выбрасываемое на околоземную орбиту в результате мегаимпакта, происходит не за счет земной мантии, а за счет вещества ударника (Cameron, 2000; Melosh, 2000; Canap, 2004). Поскольку происхождение и химический состав ударника неизвестны, это лишило гипотезу геохимических аргументов. Более того, имеющиеся черты сходства состава Луны и Земли оказывались скорее контраргументами к гипотезе мегаимпакта. В частности, это относится к наблюдаемому совпадению трех-изотопно-кислородной характеристики Луны и Земли. Как видно из диаграммы (рис. 2), линии изотопного фракционирования кислорода весьма индивидуальны для разных тел Солнечной системы. На этом фоне совпадающие

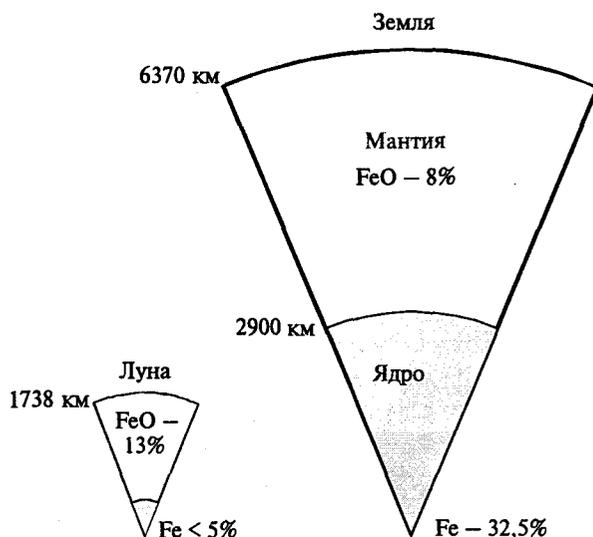


Рис. 1. Содержание железа в Земле и Луне

линии фракционирования Луны и Земли являются сильным свидетельством генетического сходства их вещества. То же самое касается изотопии Ст (вставка на рис. 2).

Чтобы спасти гипотезу, выдвигались разные предположения, например, что вещество, формировавшее Луну, пребывало в атмосфере силикатного пара Земли, вызванного мегаимпактом. При этом произошло переуравновешивание и выравнивание изотопного состава кислорода Луны и Земли (Stivenson, 2005). Тем, кто профессионально занимается изотопной химией, трудно представить эту возможность. Но – главное, при этом произошло бы выравнивание содержания и других химических элементов. Известно, что изотопная гомогенизация происходит позже химической. Между тем имеются существенные различия в содержании целого ряда элементов в Земле и Луне, в том числе рефракторных (элементов тугоплавких соединений), таких как Al, Ca, Ti.

Другое предположение состояло в том, что Земля и ее импактор формировались в одной и той же зоне Солнечной системы, практически на одной орбите, и потому имели одинаковую изотопно-кислородную характеристику, присущую этой зоне. Один из вариантов этой гипотезы – аккумуляция материала будущего импактора в точках Лагранжа (Belbruno, Gott, 2005) на орбите Земли. Присутствие в точках Лагранжа захваченного материала возможно. Но речь в данном случае идет о теле, масса которого соизмерима (10–30 %) с массой Земли. Возможность стабильной аккумуляции и пребывания в одной из точек Лагранжа подобной массы в течение миллионов лет крайне маловероятна. В противном случае мы видели бы проявление этого феномена и в случае других планет.

Другая трудность теории мегаимпакта выявилась еще раньше. Луна относительно Земли обеднена летучими, которые, естественно, могли быть ут-

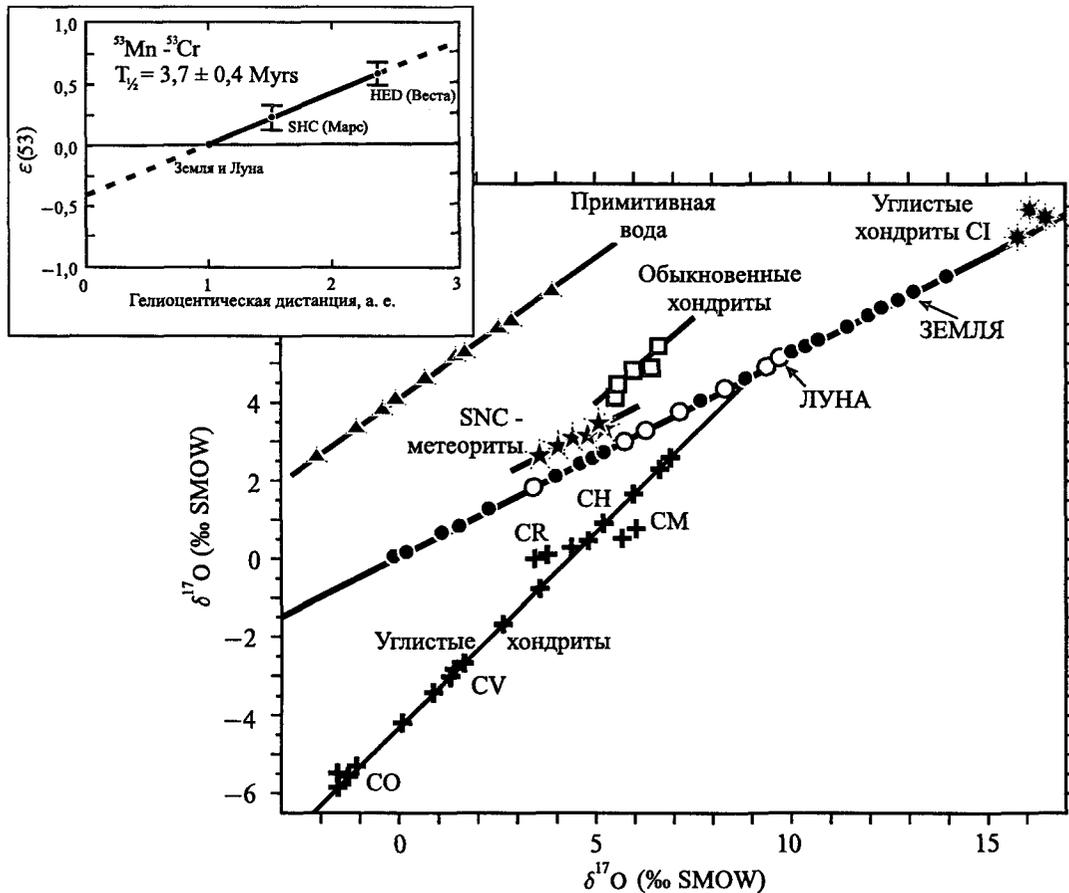


Рис.2. Изотопно-кислородная характеристика разных космических объектов. Линии фракционирования Земли и Луны совпадают. Во вставке то же для изотопов Cr

рачены в ходе высокотемпературного процесса мегаимпакта. Расчеты показывали, что выброшенный на околоземную орбиту материал состоял на 10–20 % из расплава и на 80–90 % из пара (Canap, Esposito, 1996; Canap, 2004). Часть паровой фазы должна была быть утрачена в открытый космос. Проблема состояла в том, что в таком процессе вследствие кинетического изотопного эффекта должно иметь место фракционирование изотопов. Поэтому изотопный состав элементов летучих Луны должен показывать отличие от изотопного состава тех же элементов в Земле. Эксперименты по испарению расплавов в вакуум показали, что при испарении приблизительно половины расплава силикатного состава отношение изотопов $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ изменяется на 8–10 ‰, $^{29}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ на 11–13 ‰, а $^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$ на 90 ‰. (Wang et al., 1994; Hutayun, Clayton, 1995). Подобные различия в изотопном составе земных и лунных образцов отсутствуют. Объяснить это тем, как пытались (Pahlevan, Stevenson, 2008), что потеря газа происходит в гидродинамическом режиме, нельзя, так как в этом случае не возникли бы наблюдаемые различия в составе летучих.

В последнее время потерпела фиаско также линия аргументации, связанная с привлечением Hf-W систематики для рассмотрения происхождения Лу-

ны. Когда появились первые данные по Hf-W систематике, они, казалось, согласовывались с гипотезой мегаимпакта (Lee, Halliday, 1995; Lee et al., 1997; Halliday, Lee, 1999). Как известно, ^{182}Hf – короткоживущий изотоп, который с периодом полураспада 9 млн лет переходит в ^{182}W . Гафний и вольфрам разделяются при сепарации железа из силикатов. Hf – литофил, удерживающийся в силикатах, W – преимущественно сидерофил, уходящий в металлическую фазу. При формировании ядра планеты источник ^{182}W , радиоизотоп ^{182}Hf , остается в силикатной части, в результате чего отношение $^{182}\text{W}/^{183}\text{W}$ там увеличивается по сравнению с недифференцированным веществом (хондритового состава). Чем раньше произошла дифференциация, тем больше будет величина сдвига (ϵ_w). Дифференциация должна произойти в первые десятки миллионов лет, пока короткоживущий ^{182}Hf полностью не вымер. Вначале были обнаружены довольно заметные позитивные сдвиги ϵ_w для Луны и отсутствие таковых для Земли. Позже были опубликованы работы (Schoenberg et al., 2002; Yin et al., 2002), ставящие под сомнение аналитическую методику, использованную Холидеем и Ли. Ревизия изотопных данных привела к переоценке времени формирования ядра Земли и возникновения Луны. Были предложены оценки в интервале от 11 до 34 млн лет

(Yin et al., 2002; Kleine et al., 2002). Неопределенность породил также тот факт, что, как выяснилось, заметный вклад в продукцию избыточного ^{182}W может вносить реакция взаимодействия тантала с космогенными нейтронами ($^{181}\text{Ta} (n, \gamma) \rightarrow \text{Ta} (\beta) - ^{182}\text{W}$) (Leya et al., 2000). Недавние исследования изотопии вольфрама в лунных металлах, которые не содержат Ta, показали, что в этом случае избыток ^{182}W вообще отсутствует (Kleine et al., 2005b; Touboul et al., 2007). Небольшой положительный сдвиг $\epsilon_w \approx +1,9$, значительно не отличающийся для Луны и Земли, соответствует достаточно поздней сепарации железа в обоих случаях: 60–100 млн лет после образования Солнечной системы.

Для Земли эта оценка вполне приемлема. Но она плохо сочетается с гипотезой мегаимпакта, который не мог произойти так поздно. В работах, развивающих гипотезу мегаимпакта, предполагалось, что на орбиту выбрасывается главным образом силикатный материал ударника, а его железное ядро тонет в образовавшемся на Земле магматическом океане и присоединяется к ядру Земли. При этом избыток ^{182}W в мантии ударника наследуется веществом Луны. Однако недавно было показано, что в течение 10–20 минут после столкновения достигается пик давления (~300 ГПа) и температуры (~20 000 К) (Jacobsen et al., 2008). При этих условиях ударник, включая его ядро, и большая часть мантии Земли будут расплавлены. Магматический океан достигнет границы земного ядра (Jacobsen et al., 2008). Моделирование этого предполагаемого природного процесса при помощи высокоэнергетического лазерного импульса показало исключительно быструю гомогенизацию материала (Jacobsen et al., 2008). Поэтому накопленный в мантии ударника избыточный ^{182}W был бы переуравновешен с вольфрамом ядра ударника и Hf-W система была бы приведена в исходное нулевое положение. Более того, помимо силикатного материала ударника был бы выброшен и материал его металлического ядра, что вновь ставит под вопрос объяснение дефицита Fe на Луне.

Анализ распределения сидерофильных элементов: Ni, Co, W, Mo, Os, Re и др. – показывает, что их содержание в Луне лучше всего соответствует сценарию, при котором Луна произошла из исходного материала хондритового состава, а ядро Луны образовалось в процессе вторичного частичного плавления (Галимов, 2004), причем это произошло гораздо позже формирования Луны. Это согласуется с современными данными анализа Hf-W систематики для Луны.

Еще одна проблема, мимо которой нельзя пройти, обсуждая происхождение Луны – это вопрос о содержании рефракторных элементов (элементов, образующих тугоплавкие окислы). К их числу относятся Al, Ca, Ti, Sr, U, Th, Hf, W, REE, P и др. Геохимические свойства этих элементов различны. Они обнаруживают как литофильные, так и сидерофильные

Таблица 1

Окисел	Массовые %			Нормализовано к Al_2O_3		
	CI	Земля	Луна	CI	Земля	Луна
Al_2O_3	2,44	3,64	6,0	1	1	1
CaO	1,89	2,89	4,5	0,77	0,79	0,75
TiO_2	0,11	0,16	0,3	0,045	0,04	0,05

Для Луны использованы данные (Taylor, 1986).

Таблица 2

Элемент	CI	Земля	Луна (без ядра)
Si	12,3	12,0	6,4
Ti	0,05	0,05	0,05
Al	1,0	1,0	1,0
Fe	21,5	24,7	3,2
Mg	11,0	10,9	6,1
Ca	1,04	1,05	1,02
Na	0,57	0,13	0,02
K	0,06	0,01	0,0025

свойства. Они разделяются в процессах магматической дифференциации. Однако они одинаково ведут себя в высокотемпературных процессах испарения/конденсации.

В табл. 1 показаны сравнительные содержания породообразующих тугоплавких окислов Al, Ca, Ti в примитивных хондритах CI, Земле и Луне. Содержание их в массовых процессах в общем составе различно. Соотношение же между самими рефракторными элементами во всех трех объектах практически одинаково.

Если предположить, что в процессах образования Земли и Луны не произошло утраты рефракторных элементов, то удобно произвести сравнение их составов, произведя нормализацию по одному из этих элементов, например Al.

При этом выявляется интересная картина. Земля и углистые хондриты мало отличаются по составу, за исключением частичной утраты Землей наиболее летучих породообразующих элементов K и Na. Что же касается Луны, то она показывает обедненность относительно малолетучими компонентами Si и Mg и существенную обедненность Fe.

Такая картина возникает при испарении силикатного расплава. На рис. 3 показано, что вслед за летучими K и Na испаряется FeO, а затем наступает черед Si и Mg. В расплаве концентрируются тугоплавкие окислы Al, Ca и Ti. Рисунок 3 заимствован из работы (Галимов, 2004), где он представляет компиляцию экспериментальных данных (De Maria et al., 1971; Hashimoto, 1983; Маркова и др., 1986).

Если принять за исходный хондритовый состав и экспериментальные данные Хашимото, то при испарении 45 % исходного расплава получится остаток, отвечающий валовому составу Луны (табл. 3).

Таблица 3

Компонент	Исходный состав CI (масс. %)	Состав после испарения 45 % (масс. %)	Луна (масс. %)
MgO	23,4	31,9	32,0
SiO ₂	35,0	43,9	43,4
FeO	36,9	15,8	13+Fe в ядре
Al ₂ O ₃ +Ca	4,6	9,4	10,8

Таким образом, испарительный механизм позволяет объяснить количественно дефицит железа на Луне. Более того – вообще наблюдаемый силикатный состав Луны.

Сразу возникает вопрос об изотопном фракционировании при испарении. В модели мегаимпакта испарение выброшенного в открытый космос на околоземную орбиту материала неизбежно будет сопровождаться фракционированием изотопов.

Ситуация, при которой летучие будут теряться без изотопного фракционирования, требует выполнения двух условий: 1) достижение изотопного равновесия между расплавом и паром; 2) удаление пара посредством механизма, который не зависит от кинетических свойств компонентов газа.

Такая ситуация наступает, например, в облаке испаряющихся частиц (рис. 4). Частицы оказываются окружены паром, с которым они приходят в равновесие. При этом в газовую фазу переходят элементы в соответствии с их летучестью, а фракционирование изотопов определяется термодинамическим изотопным эффектом, пренебрежимо малым при повышенных температурах.

Если этот газ (пар) будет вытекать в открытое пространство, то вновь проявится кинетическое изотопное фракционирование. Иное дело, если пар будет **выжиматься** из коллапсирующего облака частиц и уноситься с поверхности слоя облака посторонним агентом – например, солнечным ветром. В этом случае изотопного фракционирования не возникает, а конденсирующаяся часть будет обеднена летучими компонентами в соответствии с их летучестью.

Характерно, что утрата Луной летучих компонентов не является полной. Это – как раз свойство межфазовых равновесий. При кинетическом фракционировании к моменту, когда элемент с большей летучестью начинает теряться, элемент с меньшей летучестью утрачивается полностью. Поэтому Луна, несмотря на ее сверхобедненность летучими, могла сохранить частично даже наиболее летучие компоненты, например следы воды (Saal et al., 2008).

Вышеупомянутый сценарий заставил нас обратиться к расчетам динамики коллапса протопланетных сгущений частиц (Галимов и др., 2005).

Мы исходили из того, что Земля и Луна образуются из первоначально единого пылевого сгущения. На определенной стадии коллапса должна произойти фрагментация сгущения с образованием Луны и зародыша Земли.

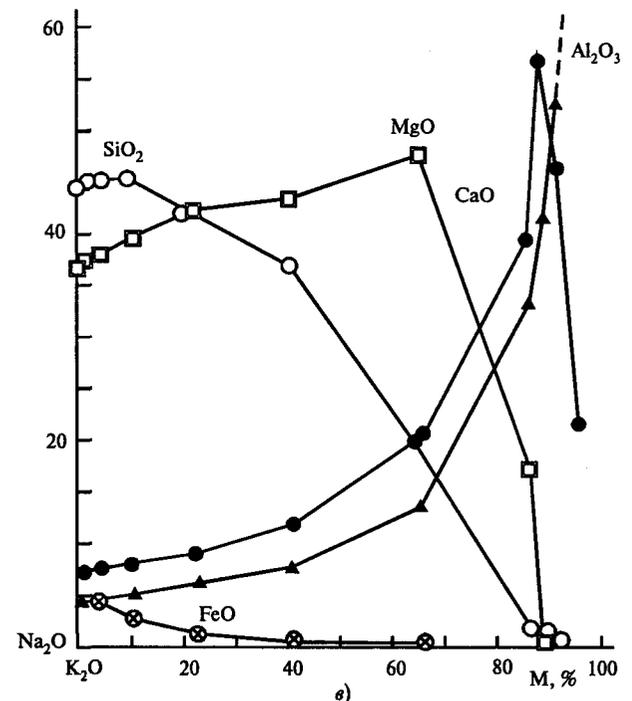
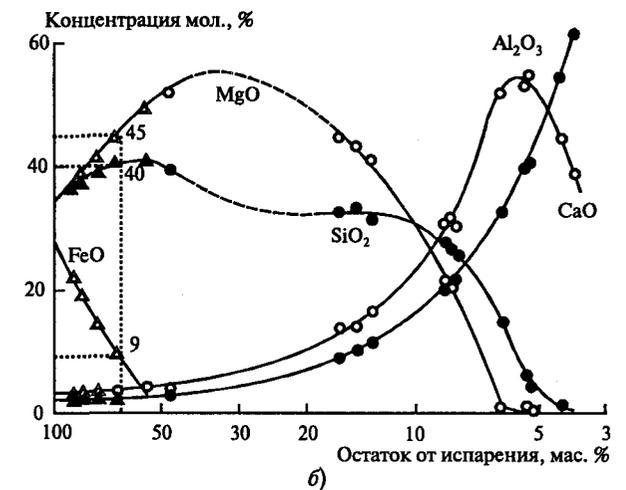
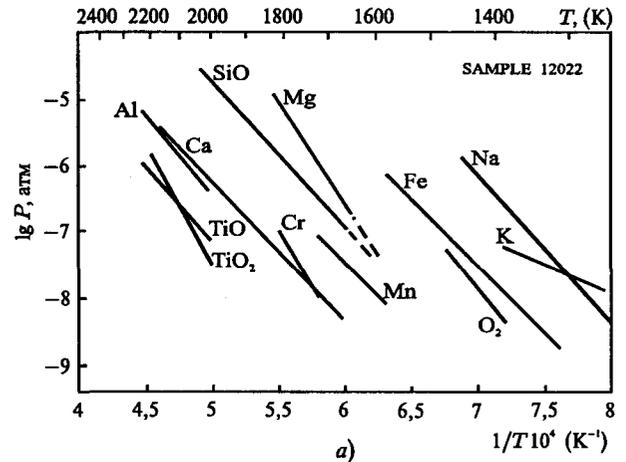


Рис. 3. Экспериментальные исследования утраты летучих в ходе выпаривания расплава в вакууме по данным: а – Де Мариа и др.; б – Хашимото; в – Марковой и др.

Для исследования процесса коллапса был привлечен метод динамики частиц (Hockney, Eastwood, 1988; Кривцов, Кривцова, 2002) и составлена компьютерная программа. Ансамбль частиц описывался классическим уравнением ньютоновской динамики.

Сила взаимодействия между частицами определяется обычно тремя составляющими:

$$f(r, \dot{r}) = f_1 + f_2 + f_3,$$

f_1 – сила гравитационного взаимодействия

$$\left(\frac{\gamma m^2}{r^2} \right),$$

где γ – гравитационная постоянная; m – масса частиц (одинаковая в первом приближении);

f_2 – сила упругого взаимодействия – сила отталкивания, возникающая при столкновении частиц, она действует на границах частицы;

f_3 – сила, характеризующая диссипативные потери, т. е. переход части механической энергии в тепло (с коэффициентом диссипации β).

С учетом этих слагаемых сила взаимодействия может быть представлена в следующем виде:

$$f(r, \dot{r}) = \gamma \frac{m^2}{a^2} \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{13} \left(1 - \beta \frac{\dot{r}}{r} \right) - \left(\frac{a}{r} \right)^2 \right],$$

где a – диаметр частиц.

В качестве начальных условий вводились вращательный момент облака в целом (отвечавший вращательному моменту системы Земля–Луна), случайный вектор скорости частиц, моделирующий их хаотическое движение, вводились также начальная форма пылевого облака в виде двумерного диска и определенное распределение плотности частиц по радиусу.

Компьютерное моделирование показывает, что происходит сжатие облака частиц. При наличии достаточного углового момента облако фрагментирует. Однако анализ показывает, что характеризующий систему Земля–Луна вращательный момент ($\omega_0/\omega_s = 0,08$) недостаточен для фрагментации. Фрагментация наступает при значительно большей относительной угловой скорости ($\omega_0/\omega_s = 0,42$). Этот результат не является неожиданным. Известны гипотезы, связывавшие образование Луны с отделением ее от Земли. Однако во всех этих случаях было показано, что угловой момент Земли при любых разумных предположениях не может обеспечить отделение от нее фрагмента лунных размеров.

Ситуация, однако, совершенно изменяется, если к трем составляющим силы взаимодействия частиц прибавить еще одну, учитывающую испарение (Галимов и др., 2005):

$$f_4 = \frac{\pi \Delta m_i \nu a^4}{16r^2},$$

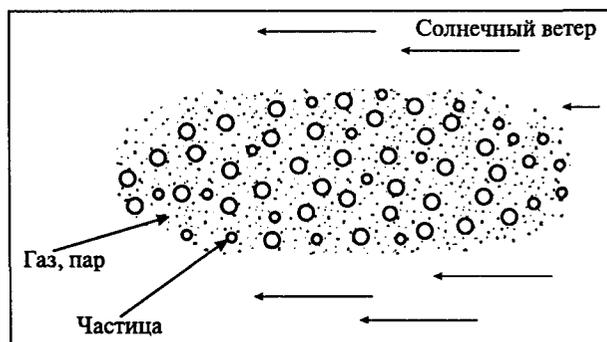


Рис. 4. Модель утраты летучих коллапсирующим облаком частиц, находящихся в равновесии со своим паром

где Δm_i – масса вещества, испаряющегося с поверхности частицы за единицу времени, ν – средняя скорость молекул, отрывающихся с поверхности частицы. Сила газодинамического отталкивания обратно пропорциональна квадрату расстояния между частицами. Поэтому она может быть объединена с силой гравитационного взаимодействия:

$$f_1 - f_4 = \left(\gamma - \frac{9\Delta m_i \nu}{4\pi a^2 \rho^2} \right) \frac{m^2}{r^2} = \gamma' \frac{m^2}{r^2},$$

где γ' – эффективное значение гравитационной постоянной в присутствии газодинамического отталкивания.

Уменьшение γ' по сравнению с γ приводит к тому, что в результате эффекта испарения фрагментация сжимающегося облака происходит при меньших значениях углового момента. Разделение на два фрагмента происходит при значениях относительной угловой скорости ω_0/ω_s между 0,42 и 0,76. При больших значениях возникает большее число фрагментов.

На рис. 5 показаны последовательные фазы ротационного коллапса облака испаряющихся частиц.

Можно поставить вопрос, какова должна быть интенсивность испарения частицы, чтобы при существующих реально параметрах системы Земля–Луна возникла ротационная неустойчивость, отвечающая значению выше критического, например $\omega_0/\omega_s = 0,70$.

Расчет показывает, что для частиц, имеющих размер хондр ($a \sim 1$ мм), при температуре порядка 10^3 К и плотности вещества частиц $(1-2) \cdot 10^3$ кг \cdot м $^{-3}$ удельное значение Δm имеет порядок 10^{-13} кг \cdot м $^{-2}$ \cdot с $^{-1}$ ($R = 400$ Дж \cdot кг $^{-1}$ \cdot К $^{-1}$). Следовательно, очень незначительное увеличение интенсивности испарения может поддерживать равновесное состояние газопылевого облака и приводить его к фрагментации. Можно показать, что для уменьшения массы частицы ($\Delta m/m$) на 40 % потребуются при упомянутых условиях от $3 \cdot 10^4$ до $7 \cdot 10^4$ лет. Очевидно, порядок 10^4-10^5 лет может рассматриваться как характеристическое время образования системы двух тел из пылевого облака, имеющего параметры системы Земля–Луна. Как было показано выше, при испарении приблизительно 40 % массы хондритового расплава остаток при-

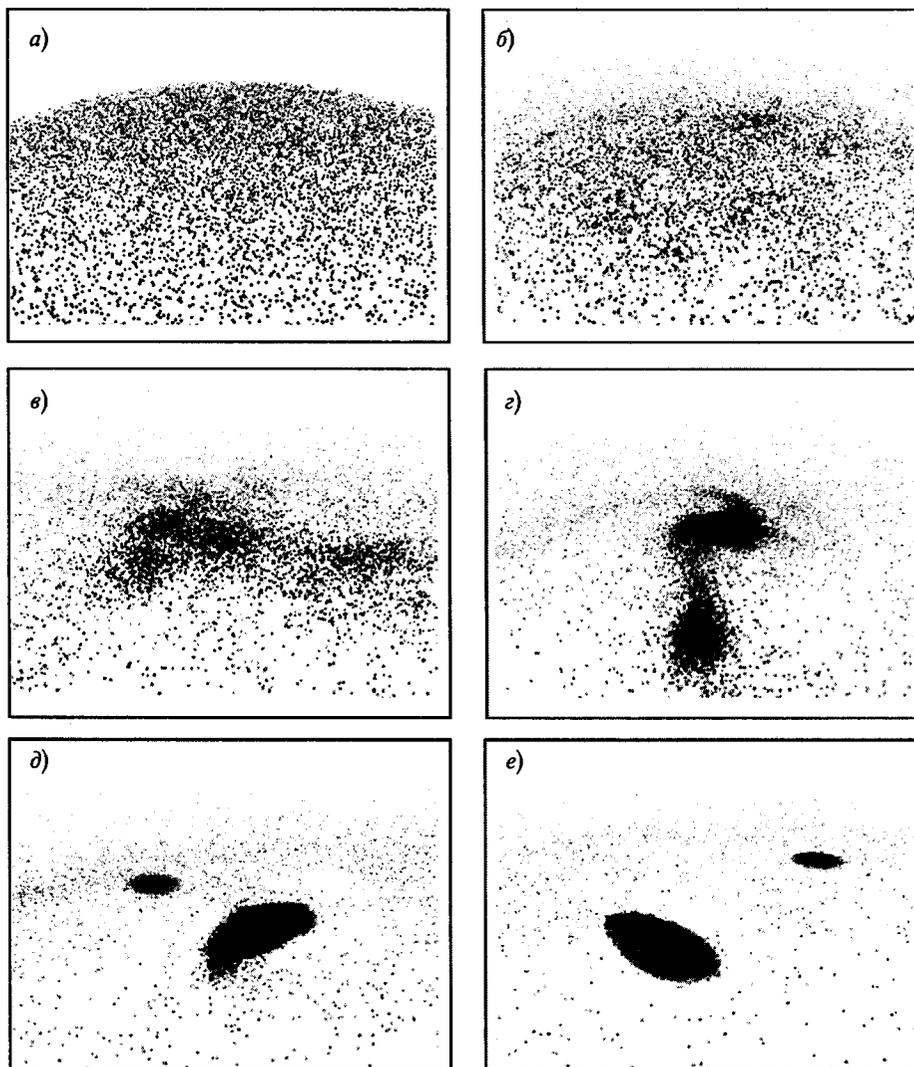


Рис 5. Компьютерное моделирование ротационного коллапса облака испаряющихся частиц. Последовательные кадры соответствуют моментам времени: а – $t = 0$; б – $t = 0,21T_s$; в – $t = 0,41T_s$; г – $t = 0,58T_s$; д – $t = 0,80T_s$; е – $t = 1,07T_s$.

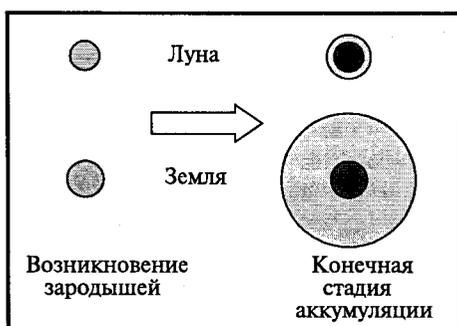


Рис 6. Асимметричная аккреция Земли и Луны

обретает химический состав, в том числе по содержанию железа и тугоплавких элементов, отвечающий составу Луны.

Понятно, что этот состав приобретают оба высокотемпературных фрагмента. Значительная часть

материала продолжает оставаться в окрестностях образовавшихся конденсированных тел. Если один из фрагментов, которому предстоит стать Землей, имеет большую массу, чем другой фрагмент, которому предстоит стать Луной, то, как показывает компьютерное моделирование (Галимов и др., 2005), подавляющая часть окружающего вещества будет в конечном счете поглощена большим фрагментом, т. е. зародышем Земли, и лишь незначительная часть выпадет на прото-Луну (рис. 6).

Поэтому Земля, аккумулировавшая большую часть исходного материала, приблизилась по составу к первичному хондритовому веществу, в то время как Луна практически сохранила свой высокотемпературный облик и состав.

Эволюция протопланетного облака по пути формирования и коллапса крупных сгущений не исключает одновременного образования консолидированных небесных тел разной размерности, которые могли сыграть роль в аккумуляции вещества планет на

заклучительной стадии аккреции. Следы этого процесса в виде кратеров, иногда гигантских размеров, мы наблюдаем на поверхности Луны и планет. Возможно, привнос реликтового органического вещества и воды в составе комет и метеоритов типа углистых хондритов создал тот водно-органический фон, который явился субстратом для возникновения и эволюции жизни.

Выводы

Я полагаю, что сегодня есть достаточно оснований, чтобы отвергнуть гипотезу формирования Луны путем катастрофического столкновения Земли с другой планетой. Думаю, что сегодня эта гипотеза поддерживается представителями Западной, главным образом американской, научной школы искусственно.

Если Луна образовалась параллельно с Землей, то это значит, что в истории ранней Земли не было катастрофического события, которое должно было сопровождаться образованием океана магмы, испарением и скорее всего полной утратой первичной внешней оболочки и пр. Понятно, что это предполагает совершенно иные исходные предпосылки для реконструкции условий зарождения биосферы.

Литература

- Галимов Э. М. (1995) Проблема происхождения Луны // Основные направления геохимии / Под ред. Э. М. Галимова. М.: Наука. 8–45.
- Галимов Э. М. (2004) О происхождении вещества Луны // Геохимия. № 7. 691–706.
- Галимов Э. М., Кривцов А. М., Забродин А. В., Легкоступов М. С., Энеев Т. М., Сидоров Ю. И. (2005) Динамическая модель образования системы Земля–Луна // Геохимия. № 11. 1139–1150.
- Козлов Н. Н., Энеев Т. М. (1977) Численное моделирование процесса образования планет из протопланетного облака. Препринт № 134 Ин-та прикл. математики АН СССР. М. 80 с.
- Кривцов А. М., Кривцова Н. В. (2002) Метод частиц и его использования в механике деформируемого твердого тела // Дальневосточный математический журнал. Т. 3. № 2. 254–276.
- Маркова О. М., Яковлев О. И., Семенов Г. Л., Белов А. Н. (1986) Некоторые общие результаты экспериментов по испарению природных расплавов в камере Кнудсена // Геохимия. № 11. 1559–1569.
- Сафронов В. С. (1969) Эволюция допланетного облака и образование Земли и планет. М.: Наука. 244 с.
- Энеев Т. М. (1979) Новая аккумуляционная модель формирования планет и структура внешних областей Солнечной системы. Препринт № 166 Ин-та прикл. математики АН СССР. М. 23 с.
- Amelin Y., Krot A. N., Hutcheon I. D., Ulyanov A. A. (2002) Pb isotopic ages of chondrules and Ca, Al-rich inclusions // Science. 297. 1678–1683.
- Belbruno E., Gott J. R. (2005) Where did the Moon come from? // The Astronomical journal. Vol. 129. 1724–1745.
- Benz W., Cameron A. G. W. (1990) Terrestrial effects of the giant impact // Origin of the Earth / Ed. by H. E. Newsom and J. H. Jones. Oxford Univ. Press. New-York. 61–67.
- Bouvier A., Wadhwa M., Janney P. (2008) Pb-Pb isotope systematics in an Allende chondrule // Goldschmidt Conference Abstracts. July 13–18. Vancouver, Canada. A104.
- Brandon A. D. (2008) The controversy on the bulk Sm/Nd of the Moon // Goldschmidt Conference Abstracts. July 13–18. Vancouver, Canada. A111.
- Cameron A. G. W. (2000) Higher-resolution simulations of the giant impact // R. M. Canup, K. Righter (Ed.) Origin of the Earth and Moon. Univ. Arizona, Tucson. P. 133–144.
- Cameron A. G. W., Ward W. (1976) The origin of the Moon // Sci. Proc. Lunar. Conf. 7th. Houston. 120–122.
- Canup R. M. (2004) Simulations of a Late Lunar Forming Impact // Icarus. 168. 433–456.
- Canup R. M., Esposito L. W. (1996) Accretion of the Moon from an impact-generated disk // Icarus. 119. 427–446.
- De Maria G., Balducci G., Guido M., Piacente V. (1971) Mass spectrometric investigation of the vaporization process of Apollo 12 lunar samples // Proc. 2nd Lunar Sci. Conf. V. 2. 1367–1380.
- Ebel D. S. (2005) Model evaporation of FeO-bearing liquids: application to chondrules // Geochim. Cosmoch. Acta. Vol. 69. 3183–3193.
- Halliday A. N., Lee D.-C. (1999) Tungsten isotopes and the early development of the Earth and Moon // Geochim. Et Cosmochim. Acta. Vol. 63. 4157–4179.
- Halliday A. N., Porcelly D. (2001) In search of lost planets – the paleocosmochemistry of the inner solar system // Earth Planet Sci. Lett. V. 192. 545–559.
- Hartmann W. K., Davis D. R. (1975) Satellite-sized planetesimals and lunar origin // Icarus. Vol. 24. 504–515.
- Hashimoto A. (1983) Evaporation metamorphism in the early solar nebula-evaporation experiments on the melt FeO-MgO-SiO₂-CaO-Al₂O₃ and chemical fractionations of primitive materials // Geochim. J. V. 17. 111–145.
- Hockney R. W., Eastwood J. W. (1988) Computer simulation using particles // Inst. Phys. Adam Hilger. Bristol. P. 564.
- Humayun M., Clayton R. N. (1995) Precise determination of the isotopic composition of potassium: Application to terrestrial rocks and lunar soils // Geochim. Cosmochim. Acta. 59. 2115–2130.
- Jacobsen B., Yin Q.-Z., Moynier F., Amelin Y., Krot A. N., Nagashima K., Hutcheon I. D. (2008) Ephemeral evaporation history of the first solids in the early Solar System // Goldschmidt Conference Abstracts. July 13–18. Vancouver, Canada. A418.
- Kipp M. E., Melosh H. J. (1997) A numerical study of the giant impact origin of the Moon: the first half hour // XXVIII Lunar. Planet. Sci. Conf. Proc., Lunar Planet. Inst., Houston, TX. P. 491–492.
- Kleine T., Touboul M., Bourdon B., Palme H., Wieler R. (2008) Hafnium-Tungsten chronometry of lunar differentiation // Goldschmidt Conference Abstracts. July 13–18. Vancouver, Canada. A480.
- Kleine T., Touboul M., Burkhardt C., Bourdon B. (2008) Dating the first ~100 Ma of the solar system: From the formation of CAIs to the origin of the Moon // Goldschmidt Conference Abstracts. July 13–18. Vancouver, Canada. A480.

- Kurahashi E., Kita N. T., Nagahara H., Morishita Y. (2008) ^{26}Al - ^{26}Mg systematics and petrological study of chondrules in CR chondrites // Goldschmidt Conference Abstracts. July 13–18. Vancouver, Canada. A504.
- Lee D.-C., Halliday A. N. (1995) Hafnium-tungsten chronometry and the timing of terrestrial core formation // *Nature*. Vol. 378. 771–774.
- Lee D.-C., Halliday A. N., Snyder G. A., Taylor L. A. (1997) Age and origin of the Moon // *Science*. Vol. 278. 1098–1103.
- Leya I., Rainer W., Halliday A. N. (2000) Cosmic-ray production of tungsten isotopes in lunar samples and meteorites and its implications for Hf-W cosmochemistry // *Earth Planet. Sci. Lett.* Vol. 175. 1–12.
- Libourel G., Krot A. N., Tissandier L. (2006) Role of gas-melt interaction during chondrule formation // *Earth and Planet. Sci. Lett.* Vol. 251. 232–240.
- Melosh H. J. (2000) A new and improved equation of state for impact computations // *Lunar Planet. Sci. Conf. XXXI*. 1903.
- Pahlevan K., Stevenson D. J. (2008) Volatile loss Following the Moon-forming giant impact // Goldschmidt Conference Abstracts. July 13–18. Vancouver, Canada. A716.
- Ringwood A. E. (1986) Composition and origin of the Moon // W. K. Hartmann et al. (Ed.) *Origin of the Moon*. Lunar Planet. Inst., Houston, Texas. 673–698.
- Saal A. E., Erik H. Hauri, Mauro L. Cascio, James A. Van Orman, Malcolm C. Rutherford, Reid F. Cooper (2008) Volatile content of lunar volcanic glasses and the presence of water in the Moon's interior // *Nature*. 454. 192–195.
- Schiller M., Baker J. A., Bizzarro M. (2008) High-precision ^{26}Al - ^{26}Mg dating of early planetesimal magmatism // Goldschmidt Conference Abstracts. July 13–18. Vancouver, Canada. A831.
- Schoenberg R., Kamber B. S., Collerson K. D., Eugster O. (2002) New W-isotope evidence for rapid terrestrial accretion and very early core formation // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. Vol. 66. 3151–3160.
- Schönbächler M., Carlson R. W., Horan M. F., Mock T. D., Hauri E. H. (2008) The timing of the Earth's accretion and volatile loss: The Pd-Ag view // Goldschmidt Conference Abstracts. July 13–18. Vancouver, Canada. A839.
- Stevenson D. (2005) Earth formation: Combining physical models with isotopic and elemental constraints // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 15th Goldschmidt Conference Abstract Volume, May 2005. Moscow; Idaho. A382.
- Taylor S. R. (1986) The origin of the Moon: geochemical consideration // *Origin of the Moon* / Eds. W. K. Hartmann, R. J. Phillips, G. J. Taylor. Lunar Planet. Inst., Houston. 125–144.
- Touboul M., Kleine T., Bourdon B., Palme H., Wieler R. (2007) Late formation and prolonged differentiation of the Moon inferred from W isotopes in lunar metals // *Letters. Nature*. Vol. 450. 1206–1209.
- Vasilyev S. V., Krivtsov A. M., Galimov E. M. (2004) Modeling space bodies growth by accumulation of space dust material // *Proc. of XXXII Summer School – Conference «Advanced Problem in Mechanics»*. St. Petersburg. 425–428.
- Wang J., Davis A. M., Clayton R. N., Hashimoto A. (1999) Evaporation of single crystal forsterite: evaporation kinetics, magnesium isotope fractionation and implication of mass-dependent isotopic fractionation of mass-controlled reservoir // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 63. 953–966.
- Wang J., Davis A. M., Clayton R. N., Mayeda T. K. (1994) Chemical and isotopic fractionation during the evaporation of the FeO-MgO-SiO₂-CaO-Ai₂O₃-TiO₂-REE melt system // XXV Lunar Planet. Sci. Conf. Proc., Lunar Planet. Inst., Houston, Texas. 1457–1458.
- Wänke H., Dreibus G. (1986) Geochemical evidence for the formation of the Moon by impact induced fission of the proto-Earth // W. K. Hartmann et al. (Ed.) *Origin of the Moon*, Lunar Planet. Inst., Houston, Texas. 649–672.
- Yin Q., Jacobsen S. B., Yamashita K. et al. (2002) A short time-scale for terrestrial planet formation from Hf-W chronometry of meteorites // *Nature*. Vol. 418. 949–952.

ОТ ПРОТОСОЛНЕЧНОГО ОБЛАКА К ПЛАНЕТНОЙ СИСТЕМЕ: МОДЕЛЬ ЭВОЛЮЦИИ ГАЗОПЫЛЕВОГО ДИСКА

М. Я. Маров^(*), А. В. Колесниченко^(**), А. Б. Макалкин^(***),
В. А. Дорофеева^(*), И. Н. Зиглина^(***), А. В. Чернов^(***)

^(*) Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН

^(**) Институт прикладной математики им. М. В. Келдыша РАН

^(***) Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта РАН

marov@keldysh.ru

Предложен комплексный подход к моделированию образования и эволюции газопылевого диска вокруг протосолнца. Разработана оригинальная методика на основе методов механики гетерогенных сред, позволяющая учесть динамические процессы взаимодействия турбулизованного газа и пыли, процессы коагуляции пылевых частиц, возникновение когерентных крупномасштабных упорядоченностей на фоне хаотических движений газопылевой среды, а также влияние гидродинамической спиральности на эволюцию турбулентности в аккреционном диске. В упрощенной двумерной постановке исходной задачи проведено численное моделирование околосолнечного протопланетного диска с учетом ограничений, налагаемых имеющимися наблюдательными данными. Это позволило проследить несколько ключевых этапов его термической, динамической и космохимической эволюции, включая стадии уплотнения вещества, вплоть до образования пылевых сгущений, служащих зародышами планетезималей и, в дальнейшем, планетных тел. Приводятся полученные оценки масс сгущений в зависимости от структурных параметров диска.

Введение

Биосфера возникла только на одной планете Солнечной системы с уникальными природными условиями, что обеспечило ее развитие до уровня высокой степени организации. На многочисленных открытых к настоящему времени планетах у других звезд климатические условия несовместимы с возможностью возникновения биосферы, хотя нельзя полностью исключить наличие в этих планетных системах планет типа Земли с более благоприятной природной средой.

В связи с этим возникает ряд важных вопросов, на которые призвана ответить современная фундаментальная наука: как и почему образуются околозвездные планетные системы; какие процессы обусловили зарождение Солнечной системы и ее существующую конфигурацию; что выделило Землю среди других планет и привело к созданию условий, сделавших возможным зарождение жизни; наконец, как возникла жизнь в ее простейших формах и развилась до уровня интеллекта. Это большой комплекс проблем междисциплинарного характера, решение которых сопряжено со многими теоретическими и экспериментальными исследованиями.

В данном разделе внимание сосредоточено на первых двух из поставленных вопросов, которые объединены понятием планетная космогония. По современным представлениям протопланетный газопылевой диск является фрагментом громадного молекулярного облака, одного из тех, которые широко распространены в межзвездной среде. Планеты рождаются из такого фрагмента (небулы) вместе со звездой в сложном процессе многоэтапной эволюции, включающей образование и эволюцию газопылевого турбулентного диска на аккреционной стадии, радиальный перенос и температурное фракционирование дискового вещества, фазовые переходы с выделением высоко- и низкотемпературных конденсатов, рост, объединение и оседание пылевых частиц к экваториальной плоскости диска, где образуется обогащенный пылью слой (субдиск), радиальное сжатие, уплотнение и гравитационную неустойчивость субдиска, вплоть до возникновения первичных пылегазовых кластеров, служащих основой образования зародышей планет – планетезималей. С позиций стохастической теории неравновесных процессов данной последовательности отвечает возникновение упорядоченностей в сложной нелинейной динамической системе.

Исторически в своих основных чертах сценарий образования планет Солнечной системы имеет много общего с представлениями, развивавшимися более двух столетий назад И. Кантом и П.-С. Лапласом. Именно в их трудах были заложены идеи обра-

Исследования проведены при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 18, а также РФФИ (проекты №№ 06-01-00114, 08-02-00275; 08-05-01070) и поддержке научных школ НШ-2923. 2008.

зования диска и возникновения в нем первичных газопылевых сгущений. Становление и развитие отечественной школы планетной космогонии связано, в первую очередь, с именами О. Ю. Шмидта, В. С. Сафронова и их последователей. Значительный прогресс в этом направлении достигнут за последние десятилетия благодаря лавинообразному накоплению экспериментальных данных, основу которых составляют результаты астрономических наблюдений и космические исследования, а также развитию теоретических подходов наряду с использованием вычислительных средств и информационных технологий. Это позволило перейти к построению усовершенствованных численных моделей, учитывающих многообразие физико-химических процессов и ограничения, накладываемые совокупностью наблюдательных и лабораторных данных.

Авторы данной работы во многом опираются на эти достижения при разработке собственной оригинальной модели. Работа состоит из четырех основных разделов, неразрывно связанных между собой своей тематической направленностью.

В первом разделе рассматриваются имеющиеся на сегодняшний день сведения о структуре и эволюции околозвездных дисков, служащих астрономическими ограничениями при построении рассматриваемой модели. Здесь же обсуждаются данные о минеральных фракциях в метеоритах, образующихся при конденсации и кристаллизации фаз различных элементов и соединений, позволяющие судить о термодинамических условиях в околосолнечном диске и служащие, в свою очередь, важнейшими космохимическими ограничениями, накладываемыми на развиваемую модель.

Во втором разделе даются теоретические предпосылки для моделирования рассматриваемого космического объекта и приведена базовая система уравнений, записанная с учетом специфических особенностей газопылевой среды протопланетного диска. Отличительной стороной используемого оригинального подхода является то, что в его основу положены уравнения гетерогенной механики, позволяющие учесть динамические процессы взаимодействия турбулизованного газа и пыли, процессы коагуляции частиц, возникновения когерентных крупномасштабных упорядоченностей на фоне хаотических движений в турбулизованной дисковой среде, а также влияние гидродинамической спиральности на эволюцию турбулентности в аккреционном диске.

Третий раздел посвящен исследованию термической эволюции околосолнечного протопланетного диска, исходя из базовой системы уравнений и с учетом ряда ограничений. Рассмотрены две основные стадии эволюции для такой термической модели: образование диска вокруг формирующейся звезды внутри коллапсирующей протозвездной оболочки с продолжающейся аккрецией вещества из оболочки на систему протосолнца с диском и последующая эво-

люция и диссипация аккреционного диска вокруг сформировавшейся молодой звезды, находящейся на стадии Т Тельца. Основными источниками нагрева диска на обеих стадиях являются диссипация энергии турбулентности в диске, излучение центральной (прото)звезды и (на первой стадии) кинетическая энергия вещества, падающего на диск из аккреционной оболочки. Подробно исследуются термические условия в диске с позиций космохимии, в том числе условия конденсации фаз основных порообразующих элементов и воды.

В четвертом разделе моделируются процессы дальнейшей динамической эволюции диска при оседании твердых частиц к экваториальной (средней) плоскости, что приводит к образованию обогащенного пылью турбулентного субдиска. В рамках данной модели при радиальном сжатии субдиска увеличивается уплотнение среды создает условия для развития в нем гравитационной неустойчивости. При варьировании в определенных пределах параметров исходной модели это позволяет получить оценки диапазона масс образующихся первичных пылевых сгущений.

Таким образом, предложенный комплексный модельный подход дает возможность проследить несколько важных этапов формирования газопылевого диска вокруг протосолнца и его термическую и космохимическую эволюцию, включающую стадии конденсации и уплотнения, вплоть до образования пылевых кластеров, служащих зародышами при формировании планетезималей и, в дальнейшем, планетных тел. Модель является самосогласованной и не противоречит имеющимся наблюдательным данным.

1. Астрономические и космохимические ограничения, накладываемые на модель формирования Солнечной системы

1.1. Образование и эволюция протопланетных околозвездных дисков в свете новых астрономических данных

Согласно современным представлениям, образование Солнечной системы произошло в результате гравитационного коллапса плотного фрагмента (ядра) межзвездного молекулярного облака с плотностью $\rho > 10^{-20}$ г·см⁻³, температурой $T \sim 10$ К, массой на 10–30 % больше солнечной и массовой долей пыли ~ 1 % (Сурдин, 2001; Reipurth et al., 2007). Коллапс привел к образованию одиночной протозвезды с окружающим ее газопылевым диском, эволюция которого завершилась формированием планетной системы.

Поэтому околосолнечный диск называют протопланетным (или допланетным), в иностранной литературе используется также термин солнечная небула (solar nebula). Отметим, что само название «диск» отражает лишь осесимметричную и уплощенную форму того образования, толщина которого не постоянна, а увеличивается с расстоянием от звезды, и которое в планетной космогонии было принято называть протопланетным облаком. Все события от начала процесса звездообразования в молекулярном облаке до образования планет-гигантов в газопылевом протопланетном диске укладываются в промежуток времени ~ 10 млн лет. Такой вывод согласуется со всем комплексом современных наблюдений молодых звезд, в том числе звезд с массивными планетами. Он подтверждается, в частности, недавним обнаружением планеты с массой ~ 10 масс Юпитера у звезды TW Hya, в созвездии Гидры, имеющей возраст 8–10 млн лет и окруженной газопылевым диском (Setiawan et al., 2008). С учетом известного по радиоизотопным исследованиям возраста древнейшего метеоритного вещества (CAI включений) возраст Солнечной системы составляет 4,57 млрд лет (Shukolyukov, Lugmair, 2003). Возраст древнейших анортозитовых пород Луны и цирконов Земли лишь немного меньше и оценивается в $\sim 4,4$ млрд лет (de Pater, Lissauer, 2004).

Околосолнечный газопылевой диск состоял на 98 % по массе из молекулярного водорода и гелия в соотношении 70,5 % : 27,5 %, что соответствует отношению $\sim 10:1$ по числу частиц, а 2 % приходилось на остальные элементы и соединения, включая соединения водорода. Часть из них также находилась в газообразном состоянии (от 0,5 до 1,5 % в зависимости от температуры), а другая часть в виде льдов (от 1,5 до 0,5 % соответственно). Более подробно этот вопрос рассмотрен в разделе 2.

Ограничения на начальное значение углового момента протопланетного околосолнечного диска J с учетом физических процессов на ранней стадии эволюции Солнечной системы и данных о химическом и изотопном составе хондритов приводят к значениям $J \approx (1-4) \times 10^{52} \text{ г}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ (Ruzmaikina, Makalkin, 1991; Cassen, 1994, 2001; Макалкин, 2004). Такой интервал угловых моментов характерен как для одиночных молодых звезд солнечной массы с дисками (Padgett et al., 1999; Dutrey et al., 2007), так и для двойных звездных систем (Масевич, Тутуков, 1988; Goodwin et al., 2007).

Возраст Солнечной системы ($\approx 4,6$ млрд лет) гораздо меньше возраста Вселенной $13,7 \pm 0,2$ млрд лет (Spergel et al., 2003) и возраста Галактики $13,6 \pm \pm 0,8$ млрд лет (Pasquini et al., 2004). Поэтому условия образования Солнца, околосолнечного протопланетного диска и Солнечной системы были, вероятно, сходными с современными условиями образования звезд солнечного типа с их протопланетными дисками и внесолнечных планетных систем.

Наблюдения молодых дозвездных и звездных объектов в настоящее время проводятся в широчайшем спектре длин волн: от рентгеновского до радиодиапазона. Одним из наиболее информативных методов изучения этих объектов является анализ спектрального распределения потока излучаемой ими энергии. Основываясь на этих данных, последовательность процессов образования звезд с протопланетными дисками (молодых звезд солнечного типа, то есть одиночных звезд с массой, близкой к массе Солнца) выглядит следующим образом.

В результате увеличения плотности ядра молекулярного облака в процессе его собственной эволюции, или, что более вероятно, из-за увеличения давления под воздействием извне начинается быстрый коллапс ядра, продолжающийся $\sim 10^4$ лет (Motoyama, Yoshida, 2003; Belloche et al., 2006). Известно несколько внешних факторов, вызывающих сжатие и коллапс ядра: взрыв вблизи него сверхновой и вызванные им выброс вещества и ударная волна; сжатие молекулярного облака при его прохождении через спиральный рукав Галактики; потоки газа из формирующихся по соседству массивных звезд или расширяющиеся области HII (ионизованного водорода).

До начала или в процессе коллапса вращающееся ядро молекулярного облака может распасться на фрагменты, что приведет к образованию двойной (или кратной) звезды. Важным фактором, способствующим устойчивости и противодействующим фрагментации дозвездного ядра (или коллапсирующего протозвездного объекта), является магнитное поле (Klein et al., 2007). Если не произошло распада на фрагменты, то развитие коллапса, который идет быстрее в центральной, более плотной области, приводит к образованию сгущения. Увеличиваясь и уплотняясь, оно превращается в одиночную протозвезду, находящуюся в состоянии гидростатического равновесия. На нее и на формирующийся вокруг нее диск падает вещество из окружающей аккреционной оболочки, масса которой постепенно убывает. Такой ранний протозвездный объект, включающий в себя протозвезду с зародышевым диском и аккреционную оболочку, масса которой больше массы протозвезды, по спектральному распределению энергии относят к классу 0 (ноль – не путать со спектральным классом O звезд). Диск на этой стадии еще не обнаруживается спектрально, но его существование и аккреция вещества из него на протозвезду проявляется в наблюдаемых мощных потоках газа, истекающих из протозвездного объекта и имеющих протяженность 0,1–1 парсек. Потоки увлекают за собой вещество из соседних областей молекулярного облака, уменьшая свою скорость, и проявляют себя в излучении молекулы CO в радиодиапазоне, за что получили название молекулярных потоков. Скорости потоков составляют $\sim 10-100$ км/с.

После того, как больше половины массы коллапсирующего протозвездного объекта оказывается

в протозвезде (а в оболочке остается меньше половины), темп аккреции замедляется. Вследствие изменения распределения масс, скоростей и температур, изменяется распределение энергии в спектре такого объекта, который переходит в спектральный класс I. К настоящему времени проведены наблюдения десятков объектов класса I в нескольких областях звездообразования (*White et al.*, 2007). Благодаря меньшей массе оболочки на этой стадии спектрально удается распознать диск вокруг протозвезды и аккрецию газа из диска на протозвезду. Модели, удовлетворяющие данным наблюдений протозвездных объектов солнечного типа, дают оценку массы диска $M_d \sim 0,01-0,5 M_\odot$ (M_\odot – современная масса Солнца); для потока вещества из оболочки на диск (полный аккреционный поток массы) получен диапазон $\dot{M}_d \sim (2 \div 10) \times 10^{-6} M_\odot / \text{год}$, что соответствует характерному времени аккреции протозвездного объекта солнечной массы $t \sim M_\odot / \dot{M}_d \sim (1-5) \times 10^5$ лет (*Eisner et al.*, 2005; *White et al.*, 2007).

Заметим, что темп аккреции из диска на протозвезду (\dot{M}) может быть в 3–4 раза меньше, чем из оболочки на диск (\dot{M}_d) из-за потери массы в протозвездных потоках/ветрах (*Terebey et al.*, 2006). В согласии с наблюдениями находится и оценка $\dot{M} \sim 0,1 \dot{M}_d$, то есть темп аккреции из оболочки на диск на порядок больше, чем темп аккреции из диска на центральную звезду, что объясняется нестационарным, периодическим характером аккреции вещества через диск на протозвезду (*Bell et al.*, 2000). Масса накапливается в диске, а затем термическая неустойчивость во внутренней части диска ($r < 0,1$ а. е.) приводит к тому, что кратковременно резко увеличивается поток массы из диска на протозвезду и соответственно увеличивается ее блеск. Такие вспышки, наблюдаемые у нескольких звезд типа FU Ориона (FU Ori), длятся $\sim 10-100$ лет. Во время вспышки светимость звезды увеличивается на 1,5–2 порядка, а темп аккреции из диска достигает величины $\dot{M} \sim 10^{-5} M_\odot / \text{год}$. Но количество наблюдений таких вспыхивающих объектов слишком мало, чтобы можно было утверждать, что все или большинство звезд малой массы, включая звезды солнечного типа, проходили через такую вспышечную стадию.

При аккреции вещества из диска звезде передается угловой момент, ускоряющий ее вращение. Если бы все вещество из диска поглощалось протозвездой, то она, постоянно ускоряя вращение, потеряла бы устойчивость. Этого не происходит из-за образования во внутренней части диска, близко к поверхности звезды, двух потоков ионизованного газа, представляющих собой протозвездный и/или дисковый ветер. Эти потоки, вращаясь вокруг полярной оси, под действием магнитного поля с большой скоростью (> 100 км/с) выбрасываются в обе стороны от диска внутри конуса с большим или

меньшим углом раствора, охватывающего ось вращения диска и звезды (*Bacciotti et al.*, 2003; *Donati et al.*, 2005). Такие вращающиеся потоки газа уносят с собой избыточный угловой момент, в результате чего скорость вращения протозвезды остается намного ниже порога неустойчивости (*Königl, Pudritz*, 2000; *Pudritz et al.*, 2007). Из-за коллимации потоков вдоль оси вращения на достаточном удалении от звезды, они имеют вид струй – джетов. При взаимодействии потоков с веществом молекулярного облака образуются крупные яркие объекты Херbiga-Aro, а также упомянутые выше биполярные молекулярные потоки.

Открытие потоков-истечений у протозвезд и молодых звезд явилось очень веским аргументом в пользу совместного и одновременного образования звезд и окружающих их дисков. То, что движение потоков симметрично относительно оси вращения диска, определенно говорит об их взаимосвязи и подтверждает аккрецию газа из диска на протозвезду. По современным оценкам, отношение массы вещества, уносимой ветром к массе, поступающей к протозвезде из окружающего ее диска, для большинства объектов составляет $\dot{M}_w / \dot{M} \sim 0,1$, а для некоторых достигает $\sim 0,3$ (*Hollenbach et al.*, 2000; *Pudritz et al.*, 2007).

После того, как аккреционная оболочка почти полностью (но не на 100 %) аккрецирует (выпадает) на диск, протозвезда превращается в молодую звезду, окруженную газопылевым диском, которую можно наблюдать в видимом и более коротковолновых участках спектра. При этом аккреция вещества из диска на звезду продолжается. Такие звезды с дисками по спектральным характеристикам относят к классу II. Из-за возмущений в процессе аккреции эти переменные звезды с массой $M_* \sim 0,25-1,1 M_\odot$, окруженные аккреционными газопылевыми дисками, обнаруживают нерегулярные изменения блеска. Их называют классическими звездами (типа) Т Тельца (Т Тау), сокращенно обозначаемыми CTTS (*Сурдин*, 2001).

Исследования спектров в инфракрасном, субмиллиметровом и миллиметровом диапазонах, проводимые с середины 80-х годов, позволили обнаружить газопылевые диски с кеплеровским вращением вокруг сотен звезд Т Тельца с возрастными от 10^5 до 10^7 лет. Газопылевые диски обнаружены у большинства наблюдаемых звезд Т Тельца с возрастными $\leq 10^6$ лет и у $\sim 20-30$ % звезд с возрастными $\leq 10^7$ лет (*Beckwith, Sargent*, 1996; *Cieza et al.*, 2005) со средним временем жизни 3–6 млн лет (*Haisch et al.*, 2001). Массы дисков составляют $\sim 0,01-0,2 M_\odot$ (*Andrews, Williams*, 2005; *Eisner, Carpenter*, 2006), а их протяженность $\sim 100-1000$ а. е. (*Hueso, Guillot*, 2005; *Dullemond et al.*, 2007). Отметим, что звезд с газопылевыми дисками, имеющими возраст ~ 10 млн лет, наблюдается достаточно много. Среди них упомянутый выше газопылевой диск у звезды TW Нуа с недавно обнаруженной самой молодой планетой.

Наблюдения спектров классических звезд Т Тельца позволили оценить темп аккреции (полный поток массы) из диска на центральную звезду: для большинства звезд он находится в интервале $\dot{M} \sim 10^{-9} - 10^{-7} M_{\odot}/\text{год}$ со средним значением $\sim 10^{-8} M_{\odot}/\text{год}$, причем в интервале возрастов звезд от 10^5 до 10^7 наблюдается тенденция к понижению потока от 10^{-7} до $10^{-9} M_{\odot}/\text{год}$ (Calvet et al., 2000; Hueso, Guillot, 2005).

Между протозвездами с дисками и оболочками (спектральный класс I) и классическими звездами Т Тельца с дисками (класс II) существует непрерывный переход. Отмечено, что по темпу аккреции \dot{M} и массам дисков эти два класса объектов значительно перекрываются друг с другом (White et al., 2007), что свидетельствует в пользу их эволюционной связи.

Анализ спектрального распределения энергии, излучаемой дисками у классических звезд Т Тельца, а также выполненные с высоким разрешением наблюдения теплового излучения в миллиметровом диапазоне, показывают, что основная масса вещества сконцентрирована во внутренней области с радиусом ~ 40 а. е. (Beckwith, Sargent, 1996). Уже само по себе такое сходство параметров дает основание считать эти диски вероятными предшественниками планетных систем. Кроме того, наблюдение рассеянного света и спектральные данные в широком диапазоне показывают, что размеры пылевых частиц в дисках достигают 0,1–1 см, что значительно больше размеров частиц межзвездной пыли (Beckwith et al., 2000; Natta et al., 2007). Это может свидетельствовать о начальной стадии образования планетезималей в дисках.

Недавно был обнаружен новый вид дисков у звезд Т Тельца с возрастом ~ 10 млн лет, названный переходными дисками. Как следует из спектров таких звезд, во внутренней части диска ($r < 4$ а. е.) пылевого вещества очень мало, поэтому диск в этой области оптически тонкий, и пылевая граница на 4 а. е. нагревается излучением звезды почти фронтально. Причиной эвакуации пыли из внутренней зоны может быть начальный этап образования планет или аккреция вещества из диска на звезду (при аккреции пыль испаряется в горячей области диска вблизи звезды). Тем не менее из таких дисков продолжается аккреция вещества на звезду с потоком $\dot{M} \leq 10^{-9} M_{\odot}/\text{год}$, а размеры частиц во внешних областях таких дисков достигают ~ 1 см (Calvet et al., 2002).

Наблюдаются и звезды типа Т Тельца, которые обозначаются аббревиатурой WTTS (weak-lined TTS – звезды Т Тельца со слабыми линиями). Их относят к спектральному классу III. Они имеют гораздо более слабый эмиссионный спектр, чем классические звезды Т Тельца. Это свидетельствует о том, что пространство вокруг такой звезды практически свободно от вещества. Газопылевого диска или уже нет, или он разрежен и удален от звезды, так что аккреции вещества на звезду нет.

Вероятно, переходные диски действительно соответствуют переходу классической звезды Т Тельца (CTTS) с аккреционным диском к состоянию без диска (WTTS). Если тот факт, что переходных дисков обнаружено немного, не связан с трудностью их распознавания, то он свидетельствует об относительной скорости перехода от состояния CTTS к WTTS (за время $< 10^6$ лет). Однако, возможно, что будет обнаружено еще много переходных дисков, поскольку наиболее эффективные их наблюдения с помощью космических телескопов начались недавно.

Наиболее адекватной теоретической моделью рассеяния (диссипации) дисков, окружающих молодые звезды, является комбинация вязкой эволюции и фотоиспарения диска (Макалкин, 2004; Alexander et al., 2006). На стадии вязкой эволюции, длящейся несколько миллионов лет, большая часть турбулентного газа вместе с пылью выпадает на центральную звезду, а на периферии диска, в силу сохранения углового момента, газ вместе с мелкой пылью движется наружу. Этот процесс, значительно уменьшающий массу диска, не может, однако, рассеять его полностью, но облегчает фотоиспарение вещества диска под действием мощного ультрафиолетового излучения молодой звезды. Механизм фотоиспарения может обеспечить удаление газа из диска и рассеяние диска в целом за промежуток времени < 1 млн лет (Alexander et al., 2006).

Тем не менее вопрос о характерном времени рассеяния диска еще далек от своего решения. Теоретические модели не вполне согласуются с наблюдениями переходных дисков. Более подробное изложение астрономических данных о газопылевых дисках вокруг молодых звезд солнечного типа дано в работах (Макалкин, 2003, 2004) и книге (Дорофеева, Макалкин, 2004).

Помимо газопылевых дисков вокруг звезд моложе 10^7 лет, обнаружены также маломассивные пылевые диски с остатками газа у более зрелых звезд с возрастными больше $10^7 - 10^8$ лет, выходящих на главную последовательность или уже находящихся на ней. Масса пылевой компоненты в таких дисках может достигать нескольких масс Земли (M_{\oplus}), а масса газа – на несколько порядков меньше (например, для диска звезды β Pic масса газа оценивается в $10^{-3} M_{\oplus}$) (Roberge et al., 2006). По этой причине, а также потому, что эти звезды, в отличие от более молодых, не сгруппированы в областях звездообразования, количество обнаруженных у них пылевых дисков гораздо меньше, чем количество газопылевых дисков у молодых звезд Т Тельца. Из наблюдений следует, что происхождение пыли в этих дисках вторичное в результате дробления планетезималей, подобных тем, которые находятся в астероидном поясе и поясе Койпера Солнечной системы (Meyer et al., 2007). Эти тела, образовавшиеся на ранней стадии эволюции, продолжают непрерывно сталкиваться и дробиться и в настоящее время.

Поэтому наблюдаемые маломассивные пылевые диски называют осколочными или остаточными (*debris disks*). Столкновения и дробление планетезималей в этих дисках косвенно свидетельствует об идущих в них или уже в основном закончившихся процессах образования планет. Во многих таких дисках не наблюдается наличие пыли в центральной области радиусом от 10 до 40 а. е., что свидетельствует об отсутствии в этой зоне производящих пыль планетезималей. Это может быть (но не обязательно является) признаком существования в этой внутренней области планет. В пользу существования планет свидетельствует также некоторое искривление диска (*Lagrange et al., 2000*).

Таким образом, весь комплекс наблюдений молодых звезд солнечного типа подтвердил два факта, ранее бывшие лишь разумными теоретическими предположениями:

- 1) образование Солнца и окружающего его газопылевого протопланетного диска происходило совместно, из единой массы в едином процессе;
- 2) процесс планетообразования начинается в этом газопылевом диске.

Полученная информация чрезвычайно важна при построении современных моделей протопланетных дисков, включая околосолнечный, поскольку позволяет получить ограничения на основные физические параметры протозвезд, молодых звезд солнечного типа и окружающих их дисков.

1.2. Образование и эволюция околосолнечного протопланетного диска в свете космохимических данных

Важнейшей космохимической информацией при построении и верификации численных моделей структуры околосолнечного газопылевого протопланетного диска на различных стадиях его эволюции являются оценки температуры и давления и их радиального распределения. Первостепенный интерес представляют оценки максимальных температур, полученные на основе доступных экспериментальных данных по распространенности элементов в космических телах.

Длительное время в космогонии господствовало представление о «холодной» аккумуляции тел Солнечной системы. Однако с начала 70-х годов происходит постепенный переход к «горячей» модели протопланетного диска, которая основывается на накопленных экспериментальных данных о несоответствии распространенности многих элементов на Солнце, в недифференцированных метеоритах и на Земле. Было, в частности, установлено, что все хондриты (за исключением CI) и наша планета обеднены умеренно летучими (Na, K, Rb, Sn и другими) и высоко летучими (Cs, Pb и другими) элементами относительно солнечной распространенности, совпа-

дающей с их распространенностью в углистых CI хондритах (*Lodders, 2003*). Наиболее выражено обеднение у таких элементов, как Bi, Cd, Cs, Hg, In, Pb, Se, Te, Tl, Zn, S и другие (*Palme, Boyton, 1993*). Позднее было найдено, что обеднение указанными элементами характерно не только для различных типов хондритов, но и для валового состава земных планет и некоторых крупных планетезималей (например, родительских тел эвкритов). Отсюда был сделан вывод, что дифференциация умеренно и высоко летучих элементов была важным крупномасштабным процессом на ранних стадиях эволюции солнечной небулы и протопланетного диска.

Наблюдаемое обеднение, в принципе, могло быть следствием как частичного испарения, так и неполной конденсации протовещества планет и родительских тел хондритов, поскольку было замечено, что обеднение тем больше, чем выше летучесть элемента. Результаты термодинамических расчетов (*Saxena, Ericson, 1986; Petaev, Wood, 1998* и так далее) показывают, что в обоих случаях требуются температуры не ниже 1200–900 К. Однако механизм фракционного испарения не нашел ни теоретического, ни экспериментального подтверждения. Действительно, частичное испарение умеренно летучих требует нагрева вещества до температур, при которых происходит полная потеря высоколетучих элементов. Между тем экспериментальное изучение процесса фракционного испарения вещества CI хондритов с целью получения вещества хондритов иных типов (*Lipschutz et al., 1983; Jochum, Palme, 1993*) показало, что получаемый в результате нагрева остаток вне зависимости от окислительно-восстановительных условий испарения коренным образом отличается от реального хондритового вещества по содержанию высоко и умеренно летучих элементов. В особенности эти различия касаются содержания таких пар элементов, как Zn и Se, Sn и Pb, Rb и Cs и так далее, имеющих в хондритах близкие степени обеднения относительно распространенности.

Поэтому конденсационный механизм дифференциации умеренно и высоко летучих элементов, сопровождавшийся их неполной аккумуляцией в протовеществе планет и в родительских телах хондритов, представляется более обоснованным. Для большинства элементов наблюдается четкая корреляция между степенью обеднения и значением температуры его конденсации (50 %) из газа солнечного состава (*Palme et al., 1988*). Скорее всего, она обусловлена влиянием кинетических ограничений на гетерогенные реакции в системе газ-твердое, связанных с уменьшением реакционной поверхности мелких пылевых частиц при их аккумуляции и некоторыми другими факторами (*Fegley, 2000*).

Приведенные выше аргументы позволяют сделать вывод, что, во-первых, значительная часть вещества хондритов образовалась в результате конденсации газовой фазы протопланетного диска; и, во-вторых, что

максимальные температуры в околосолнечном диске в зоне образования хондритового вещества ($r \sim 2-3,5$ а. е.) достигали значений $T \sim 1200-900$ К.

Помимо минеральных фаз, содержащих умеренно летучие элементы, в веществе хондритов присутствуют кристаллические Mg- и Fe-содержащие силикаты, хотя значительная их часть была видоизменена вторичными процессами в родительских телах. Результаты исследований последних лет состава межзвездной пыли, твердой компоненты межзвездных молекулярных облаков и околосолнечных дисков, а также вещества комет и межпланетной пыли, позволяют сделать вывод о месте и P - T условиях их образования.

Кристаллические Fe-Mg-силикаты, вероятнее всего, образуются в высокотемпературных процессах, происходящих в оболочках звезд-гигантов некоторых классов (Jones, 2001). Однако впоследствии под влиянием различных внешних факторов (Alexander et al., 2007) они подвергаются раскристаллизации и поэтому в межзвездной среде (Zubko et al., 2004), в диффузных (Tielens, 1998) и плотных молекулярных облаках (Watson et al., 2004) силикаты находятся в также аморфной форме. Они входят в состав пыли ($d \leq 0,1$ мкм), состоящей в основном из аморфного оливина (85 %) и пироксена (15 %) в отношении $Fe/Mg \approx 1$ (Kemper et al., 2004).

Результаты наблюдений протопланетных дисков вокруг звезд класса Т Тельца показали, что в них силикатная пыль имеет больший размер, нежели в молекулярных облаках, $d \sim 2$ мкм (Kessler-Silacci et al., 2005) и включает в себя смесь аморфных и кристаллических силикатов (Honda et al., 2003; Ciardi et al., 2005). Отметим, что присутствие последних является косвенным признаком того, что в этих околосолнечных дисках происходили высокотемпературные процессы испарения аморфных силикатных частиц и последующее образование в процессе конденсации кристаллической силикатной фазы. Однако для дисков вокруг звезд солнечного типа пока нет данных, позволяющих однозначно определить, где и когда образовались эти кристаллические силикаты.

Более определенно судить о конденсационном происхождении Fe-Mg-силикатов можно по результатам наблюдений дисков вокруг звезд класса Herbig Ae/Be, массы которых несколько выше солнечной ($> 2 M_{\odot}$). По данным (Boekel van et al., 2005 и другим) содержание кристаллических силикатов в их пылевой компоненте достигает ~ 15 мас. %. Особенно важно, что для трех дисков вокруг звезд этого класса обнаружен градиент распределения кристаллических силикатов: во внутренних областях с $r = 1-2$ а. е. их содержание достигает 40–95 %, в то время как во внешних регионах с $r = 2-20$ а. е. оно 10–40 % (Boekel et al., 2004).

Полученные данные позволяют с определенностью говорить о том, что кристаллические Fe-Mg-силикаты образовались в результате конденсацион-

ных процессов, происходивших во внутренней зоне указанных околосолнечных дисков, а затем часть пыли была вынесена в его внешние зоны. Распространяя этот вывод на условия в околосолнечном протопланетном диске, можно полагать, что во внутренней его зоне ($r \leq 1-1,5$ а. е.) на ранних стадиях эволюции также происходило испарение аморфных силикатов, входивших в состав межзвездного молекулярного облака, из фрагмента вещества которого образовалась Солнечная система. Сконденсировавшиеся при последующем охлаждении газовой фазы диска кристаллические силикаты в результате радиального дрейфа частично были вынесены в более удаленные от Солнца регионы, где и вошли в состав вещества родительских тел хондритов. Небольшая их часть достигла $r \sim 5-10$ а. е., о чем свидетельствуют находки кристаллов оливина в веществе комет Halley (Swamy et al., 1988) и Hale-Bopp (Hanner et al., 1999), а также кометы 9 P/Tempel, исследованном в прямом эксперименте «Deep Impact» (Harker et al., 2005). Следует, однако, отметить, что найденный в кометном веществе оливин в отличие силикатов хондритов содержит преимущественно Mg (Fo90-Fo75). Это может свидетельствовать о вторичных процессах, приведших к восстановлению значительной части Fe^{+2} (Wooden et al., 2007).

Таким образом, имеющиеся данные о присутствии кристаллических силикатов в различных космохимических объектах позволяет сделать вывод, что на $r \leq 1-1,5$ а. е. температуры в протопланетном диске достигали значений $\sim 1500-1300$ К. Но вещество хондритов содержит также свидетельства того, что в околосолнечном диске были и более высокие температуры. Об этом говорят тугоплавкие CAI включения, размер которых колеблется от нескольких микрон до нескольких сантиметров. Они составляют от 0,1 до 13 об. % хондритового вещества (MacPherson, 2003). Включения обогащены наиболее тугоплавкими элементами (такими, как Ca и Al, а также редкими Hf, Sc, Lu и др.). Именно эти элементы входят в состав первых конденсированных фаз, образующихся при охлаждении газа солнечного состава. Результаты экспериментальных исследований (Meibom et al., 2007) и термодинамического моделирования (Grossman et al., 2002) дают основания полагать, что CAI включения – это наиболее ранний конденсат, образованный в регионе вблизи Солнца ($r < 0,5$ а. е.) при $T \sim 2000-1700$ К, частично вынесенный благодаря радиальному дрейфу наружу, вплоть до зоны образования родительских тел хондритов.

Хондриты содержат и другой высокотемпературный компонент – хондры, температуры образования которых оцениваются величинами $T_{\text{конд.}} \sim 1700-2100$ К. Однако они образовались, скорее всего, при локальном нагреве, вероятно, вызванном импактными процессами (Витязев и др., 1990). Об этом свидетельствуют результаты многочисленных экспериментальных и теоретических исследований, показавших, что

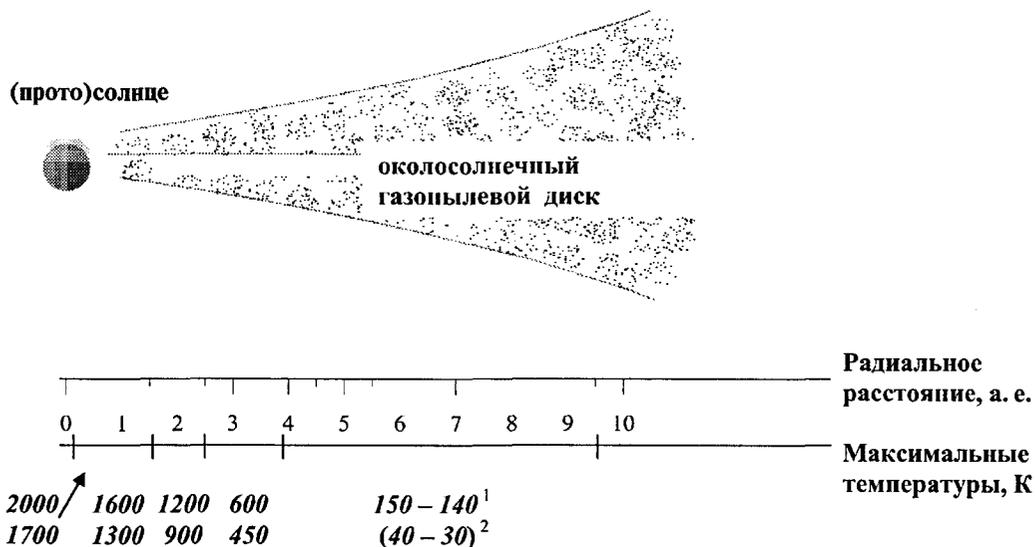


Рис. 1.1. Схематическая диаграмма радиального распределения максимальных температур в околосолнечном газопылевом протопланетном диске. ¹ – температуры на начальной стадии образования Юпитера и Сатурна в зоне $5 \leq r \leq 10$ а. е.; ² – температуры на заключительной стадии образования Юпитера и Сатурна

вещество, аналогичное по составу веществу хондр, получается в результате быстрого охлаждения газа ($\sim 10\text{--}1000$ К/час), состав которого значительно (до 800 раз) обогащен силикатной составляющей (Engler *et al.*, 2007; Varela *et al.*, 2007 и др.)

Пылевая компонента межзвездных молекулярных облаков содержит в значительных количествах ($\sim 34\text{--}38$ мас. %) органические соединения – в основном в форме тугоплавких полициклических ароматических углеводородов ПАУ (Zubko *et al.*, 2004). Попав в околосолнечный диск, органическое вещество, по-видимому, практически без изменений сохранилось в составе вещества комет (Jessberger *et al.*, 1999 и иные), где его масса достигает 50 % массы пылевой компоненты (Kissel, 1999). Кроме того, органические соединения частично сохранились в веществе углистых хондритов, в особенности самых примитивных (CI), где их содержание достигает $\sim 3,5$ мас. % (Gibson *et al.*, 1971). По оценкам (Pollack *et al.*, 1994), максимальная температура, при которой эти органические соединения остаются устойчивыми, составляет $\leq 450\text{--}600$ К. Поэтому указанный интервал может быть принят в качестве оценки верхнего предела температур на радиальных расстояниях $r \sim 3,5\text{--}4,5$ а. е. – наиболее вероятного региона образования родительских тел CI хондритов.

Температуры в околосолнечном диске на больших гелиоцентрических расстояниях ($r \sim 5\text{--}10$ а. е.) на стадии начала образования Юпитера и Сатурна не превышали температуру конденсации воды $T_{\text{конд.}}(\text{H}_2\text{O})$; это вытекает из того факта, что наличие льда воды является необходимым условием образования твердого зародыша Юпитера и планеты в целом (Pollack *et al.*, 1996). При давлениях $\sim 10^{-5}\text{--}10^{-7}$ бар $T_{\text{конд.}}(\text{H}_2\text{O}) \approx 150\text{--}140$ К. На заключительной стадии образования газообразных планет-гигантов температуры на $r \sim$

$\sim 5\text{--}10$ а. е. можно оценить, основываясь на данных об особенностях состава их атмосфер. Как было экспериментально установлено, атмосфера Юпитера в 2–4 раза обогащена (по отношению к водороду) всеми летучими, включая аргон. Атмосфера Сатурна также значительно обогащена азотом, углеродом и серой. Наиболее вероятным их источником считают ледяные планетезимали, образовавшиеся в околосолнечном диске, в зоне питания планеты, в состав которых летучие входили в форме твердых соединений с водяным льдом – клатратов (кристаллогидратов). Образование наиболее легучего из них – клатрата аргона ($\text{Ar}\cdot 5,66\text{H}_2\text{O}$) – в газе солнечного состава при $P = 10^{-9}\text{--}10^{-7}$ бар, характерных для региона $r \sim 4\text{--}10$ а. е. при возрасте диска $t > 2$ млн лет, происходило при $T \approx 35\text{--}40$ К (Lunine, 1997). Этот температурный интервал можно принять в качестве оценки максимальных T для радиальных расстояний 5–10 а. е. на заключительной стадии образования Юпитера и Сатурна.

Радиальное распределение максимальных значений температур в околосолнечном газопылевом протопланетном диске, $T(r)$, полученное на основе анализа космохимических данных, схематично представлено на рис. 1. На нем показаны несколько интервалов r , включающих в себя внутреннюю зону диска с $r \leq 0,5$ а. е., зону земных планет ($0,5 \leq r \leq 1,5$ а. е.), Главный пояс астероидов ($2 \leq r \leq 3,5$ а. е.) и его внешнюю часть ($3,5 \leq r \leq 4,5$ а. е.), а также зону планет-гигантов Юпитера и Сатурна ($5 \leq r \leq 10$ а. е.). Для них указаны интервалы вероятных значений максимальных температур. Для зоны $5 \leq r \leq 10$ а. е. приведены оценки максимальных температур на начальной стадии образования Юпитера и Сатурна (с верхним индексом 1) и на заключительной стадии (с индексом 2).

Что касается значений давления в протопланетном диске, то их можно оценить лишь весьма прибли-

зительно. Так, исходя из модели диска «минимальной массы» (то есть когда породообразующие элементы, присутствующие в планетах, дополняются летучими до солнечного состава), получена оценка давления в зоне Главного пояса астероидов 10^{-7} – 10^{-5} бар (Kerridge, 1993). Аналогичным образом, но с учетом двух крайних моделей состава Юпитера и Сатурна (чисто газовые и с ядром, плотность которых в 12–25 раз выше плотности газа), получены следующие оценки давления в экваториальной плоскости околосолнечного диска: 2×10^{-5} – 10^{-5} на $r = 1$ а. е. и 5×10^{-7} – $2 \cdot 10^{-6}$ на $r = 3$ а. е. (Wasson, 1985). Исходя из модели равновесной конденсации, были смоделированы условия, в которых происходит дифференциация летучих, характерная для большинства типов хондритов (Larimer, 1973). В результате получено значение $P = 10^{-6}$ – 10^{-4} бар. В работе (Gooding, Keil, 1981) была оценена удельная плотность частиц при формировании хондр и на ее основе получена верхняя оценка давления: $P < 10^{-4}$ бар. Таким образом, в качестве наиболее вероятного интервала изменения давления для внутренних зон диска можно указать величину $P \sim 10^{-4}$ – 10^{-6} бар, а для внешних $\sim 10^{-5}$ – 10^{-7} бар.

2. Теоретические предпосылки и базовая система уравнений для описания газопылевого турбулентного диска как гетерогенной системы

Вещество околосолнечного протопланетного газопылевого облака представляет собой многофазную многокомпонентную среду с областями разной плотности, температуры и степени ионизации. Это вещество, приобретающее форму диска и являющееся в общем случае пылевой плазмой, замагничено и находится в состоянии сильной турбулизации. Вследствие воздействия сил вязкого трения, возникающего в результате относительного сдвига элементов газозвеси при орбитальном движении, оно дрейфует к протосолнцу по очень пологой спиральной траектории по мере того, как его момент количества движения передается наружу – из внутренних областей диска во внешние.

Турбулентная природа является одним из ключевых свойств околозвездных газопылевых аккреционных дисков (см., напр., Zel'dovich, 1981; Фридман, 1989; Dubrulle, 1993; Balbus, Hawley, 1998; Richard, Zahn, 1999). В сочетании с дифференциальным вращением вещества и значительной вязкостью это приводит к генерации тепловой энергии в дифференциально-вращающемся диске, источниками которой служат сдвиговая турбулентность (Горькавый, Фридман, 1994; Fridman et al., 2003), а также хаотические магнитные поля (см. Armitage et al., 2001; Bisnovaty-Kogan, Lovelace, 2001), причем энергия по-

следних часто сравнима с энергией гидродинамической турбулентности.

Моделирование структуры протопланетного газопылевого околосолнечного диска в процессе его эволюции требует привлечения эффективного механизма перераспределения углового момента и массы, который существовал в Солнечной системе, в ряде наблюдаемых внесолнечных планетных систем и в многочисленных системах молодых звезд с дисками. В процессе коллапса протозвезды основная масса вещества попадает в диск, что сделало бы его более массивным, чем центральная звезда, если бы с самого начала не действовал механизм перераспределения массы и углового момента. В осесимметричных моделях вязкого аккреционного диска причиной радиального переноса массы являются касательные напряжения $w_{r\phi}$, которые возникают в кеплеровском диске при трении двух соседних по радиусу цилиндрических слоев, вращающихся с разными угловыми скоростями Ω , зависящими от радиальной цилиндрической координаты r (расстояния от оси вращения) как $\Omega = (GM_*/r^3)^{1/2}$. Эти напряжения приводят к перераспределению углового момента, появлению радиального потока массы и нагреву диска. В данных моделях локальные величины касательных напряжений и выделяемой энергии пропорциональны вязкости, которая предполагается зависящей от радиальной координаты r и температуры (Шакура, 1972; Shakura, Sunyaev, 1973) или только от r (Lynden-Bell, Pringle, 1974). Наиболее вероятным источником большой вязкости в протопланетных дисках является турбулентность, источником которой может быть магнитогиродинамическая ротационная неустойчивость (Balbus, Hawley, 1991; Bisnovaty-Kogan, Lovelace, 2001) или чисто гидродинамическая ротационная неустойчивость, обусловленная дифференциальным вращением диска (Fridman et al., 2003; Richard, Zahn, 1999; Klahr, Bodenheimer, 2003; Hersant et al., 2005). Именно турбулентные движения создают большие вязкие касательные напряжения между дифференциально вращающимися цилиндрическими слоями. Турбулентная вязкость в околозвездных дисках на десять и более порядков превышает молекулярную вязкость.

Полученные из наблюдений оценки потоков массы газопылевого вещества, падающего на диски молодых звезд солнечного типа из окружающих их аккреционных оболочек, а также потоков массы из дисков на центральные звезды (темп аккреции \dot{M}), свидетельствуют о том, что эти диски являются аккреционными, то есть внутри дисков происходит радиальный перенос массы на звезду (Маров, Колесниченко, 2003; Дорофеева, Макалкин, 2004; Макалкин, 2004; Колесниченко, Маров, 2006). Наблюдаемые значения потоков из дисков на центральную звезду (\dot{M}) пропорциональны турбулентной вязкости (Shakura, Sunyaev, 1973; Lynden-Bell, Pringle, 1974), следова-

тельно, позволяют оценить интенсивность турбулентности и нагрев диска изнутри вязкой диссипацией энергии. Кроме того, диск нагревается при торможении вещества, падающего на него из аккреционной оболочки, и этот нагрев также определяется потоком массы на диск, равным или чуть меньшим \dot{M} . Наконец, еще один источник нагрева диска, важный на всех стадиях его эволюции – излучение центральной звезды (молодого Солнца). На стадии формирования звезды и диска светимость звезды определяется аккреционным потоком массы на звезду, подавляющая часть которого поступает из диска, то есть тем же темпом аккреции звезды \dot{M} . После окончания основной стадии аккреции звезды и диска основной вклад в светимость звезды начинают давать ядерные реакции. Кроме светимости звезды, на нагрев диска влияет и ее радиус, рассчитываемый на основании оценки температуры фотосферы звезды, получаемой из наблюдений. Из сказанного видно, насколько важно учитывать при построении моделей образования и эволюции протопланетного диска молодого Солнца полученные из наблюдений темпы аккреции, а также светимости и радиусы молодых звезд, имеющих массы, близкие к массе Солнца.

При неучете плазменных эффектов наиболее адекватное моделирование движения газозвеси в диске можно провести в рамках механики гетерогенных турбулизованных сред, с учетом специфики физико-химических свойств фаз, процессов тепло-массопереноса и излучения, химических реакций, фазовых переходов, процессов коагуляции, дробления и так далее. При этом необходимо учитывать динамические процессы взаимодействия турбулизованного газа и пыли, в частности, модификацию твердыми частицами энергии турбулентности несущей фазы (то есть обратное влияние пылевой компоненты на турбулентный и тепловой режимы газовой составляющей диска), влияние турбулентности на скорости фазовых переходов (испарение, конденсацию), на скачкообразные процессы аккумуляции дисперсных частиц (коагуляцию и дробление при взаимном соударении частиц друг с другом в потоке вещества) и наконец, на осаждение сквозь газ твердых частиц к экваториальной (средней) плоскости диска, где они образуют уплощенный пылевой слой – субдиск. Само присутствие в турбулизованной среде полидисперсной примеси существенно усложняет гидродинамику диска, способствуя реализации дополнительных режимов течения космического вещества. Так, например, увеличение концентрации твердых частиц в гетерогенном потоке, связанное с процессом оседания пыли к экваториальной плоскости диска под действием вертикальной компоненты тяготения протосолнца, приводит к локальному дополнительному усилению генерации турбулентной энергии потока, обусловленной ростом поперечного градиента относительной скорости фаз в окрестности средней плоскости, то есть к ретурбулизации тече-

ния (ср. *Goldreich, Ward, 1973*). Отметим, что существующие немногочисленные публикации по запыленным дисковым системам охватывают сравнительно узкий круг задач, относящихся к проблеме моделирования турбулентности двухфазных сред «газ – твердые частицы», зависящей от величины объемного содержания и инерционности твердых частиц, а полученные в них результаты носят ограниченный характер (см., напр., *Weidenschilling, 1977, 1980; Sekiya, Nakagawa, 1988; Cuzzi et al., 1993; Dubrulle, 1993; Dubrulle et al., 1995; Stepinski, Valageas, 1996, 1997; Goodmann, Pindor, 2000; Takeuchi, Lin, 2002, 2003; Youdin, Goodman, 2005*).

Не менее существенную роль в исследовании эволюции дискового вещества играет моделирование крупномасштабных турбулентных структур, отвечающих представлениям о возникновении когерентных упорядоченностей на фоне хаотических турбулентных движений. В то время как в хаотической турбулентности рост размеров частиц при столкновениях затруднен, внутри вихревых когерентных структур, наоборот, может происходить их объединение и укрупнение. Возникновение подобных вихревых кластеров облегчает решение проблемы укрупнения пылевых частиц за счет соударений даже при относительно небольших скоростях, что встречает известные трудности при попытках воспроизведения подобного рода процессов в лабораторных экспериментах. Таким образом, синергетические коллективные процессы самоорганизации в термодинамически открытой системе протопланетного диска на фоне крупномасштабного сдвигового течения космического вещества, связанного с его дифференциальным вращением, также являются важнейшим механизмом, формирующим свойства вязкого аккреционного диска на разных стадиях его эволюции. Другими словами, развитая турбулентность способна приводить к формированию в диске мезомасштабных, относительно устойчивых, газопылевых когерентных структур, обеспечивающих, по-видимому, наиболее благоприятные условия для механического и физико-химического взаимодействия между частицами вещества (см., напр., *Barge, Sommeria, 1995; Tanga et al., 1996; Колесниченко, 2004*), самопроизвольному образованию и росту пылевых кластеров, интенсификации фазовых переходов и тепло-массопереноса при различных значениях термогидродинамических параметров несущей и дисперсной фаз.

Авторами разработана теоретическая континуальная модель гетерогенной дисковой среды, учитывающая совместное влияние магнитно-гидродинамических эффектов и турбулентности на динамику и процессы тепло- и массопереноса в дифференциально вращающемся веществе, с учетом инерционных свойств полидисперсной примеси твердых частиц, процессов коагуляции и излучения (*Колесниченко, Маров, 2006; 2008*). В магнитогидродинамическом приближении сформулирована полная базовая сис-

тема уравнений двухфазной многокомпонентной механики с учетом относительного движения фаз, процессов коагуляции, фазовых переходов, химических реакций и излучения. Процессы в дисковой среде рассматриваются при наличии развитых турбулентных движений коагулирующей газозвеси, способствующих в рамках данной модели формированию пылевого субдиска, возникновению в нём при определенных условиях гидродинамической и затем гравитационной неустойчивости с образованием пылевых кластеров. Для установившегося режима движения при осаждении твердых частиц к экваториальной плоскости диска под действием ускорения тяготения исследован параметрический метод моментов решения интегро-дифференциального уравнения коагуляции Смолуховского для функции распределения частиц по размерам, который базируется на априорной принадлежности искомой функции распределения к определенному параметрическому классу распределений. Наряду с этим проанализирован возможный «режим предельного насыщения» атмосферы субдиска мелкодисперсными частицами пыли, благодаря которому интенсифицируются различные механизмы коагуляции в турбулизованной среде. Полученные результаты открывают возможности взаимосогласованному моделированию структуры, динамики, теплового режима и химического состава околосолнечного газопылевого аккреционного диска на разных этапах его эволюции в наиболее полной постановке с использованием эффективных численных методов.

Естественно, что на современном этапе исследований численное решение задач в такой постановке с учетом гетерогенности турбулентной среды, излучения, диффузии и магнитогидродинамических эффектов вряд ли возможно. Огромное разнообразие, взаимовлияние и сложность эффектов неоднофазности требует разумной схематизации описания движения газопылевой смеси путем введения ряда допущений о свойствах пылевых частиц, их динамическом взаимодействии и термодинамике среды. В ограниченной постановке исходным служит гетерогенный континуум, состоящий из двух соприкасающихся друг с другом фаз – несущей газовой фазы солнечного состава и дисперсной фазы твердых конденсированных частиц сложного химического состава, находящийся при общей абсолютной температуре T и давлении P . Это есть условие только термического и механического равновесия фаз, но не полного фазового равновесия, для которого дополнительно требуется еще и совпадение химических потенциалов фаз, а при химическом равновесии постоянное значение в обеих фазах должны иметь и химические потенциалы компонентов. Для применимости континуального приближения предполагается, что линейные размеры элементарного макрообъема δV дисковой среды намного больше линейных размеров дисперсных включений, но намного меньше характерного гидродинамического раз-

мера задачи L_{hydr} , и что каждая фаза представляет собой гомогенную n -компонентную смесь.

Допуская существование локального термодинамического равновесия в пределах каждой фазы, а также излучения с веществом, воспользуемся для описания гидродинамических движений в газопылевой среде феноменологической теорией многожидкостных взаимопроникающих континуумов, учитывающей, в частности, динамические эффекты из-за несовпадения гидродинамических скоростей \mathbf{u}_α фаз, входящих в состав системы (см., напр., *Нигматуллин, 1978; Колесниченко, Максимов, 2001*). Выпишем основные уравнения для такой системы, в которых для обозначения газовой и конденсированной фаз используются цифровые индексы: $\alpha = 1$ – газовая фаза, а $\alpha = 2$ – дисперсная фаза.

Уравнения сохранения массы для гетерогенной среды. Для каждой из двух фаз в каждой пространственно-временной точке (\mathbf{r}, t) определим массовую плотность, гидродинамическую скорость, внутреннюю энергию и другие термогидродинамические параметры, относящиеся к своему континууму и своей химической составляющей смеси. В качестве характеристик фазы будем использовать величины, осредненные как по совокупному элементарному макрообъему $\delta V = \sum_{\alpha} \delta V_{\alpha}$, относящемуся к гетерогенной системе в целом, так и по части δV_{α} элементарного объема, занимаемой отдельной фазой α . В частности, наряду с распределенной массовой плотностью $\bar{\rho}_{\alpha}$ фазы α , будем использовать истинную (физическую) плотность ρ_{α} , определяемую выражением:

$$\rho_{\alpha} = \bar{\rho}_{\alpha} / s_{\alpha}, \quad s_{\alpha} \equiv \delta V_{\alpha} / \delta V, \quad \sum_{\alpha} s_{\alpha} = 1, \quad (2.1)$$

где s_{α} – объемное содержание α -фазы. Именно истинная ρ_{α} , а не распределенная $\bar{\rho}_{\alpha}$ плотность фазы совместно с другими параметрами состояния, например, такими, как температура T_{α} , внутренняя энергия e_{α} и энтропия S_{α} определяет термодинамические свойства элементарной макрочастицы α -фазы в различных ее состояниях. Кроме того, величины s_{α} непосредственно влияют и на гидродинамическое движение фаз, поскольку фигурируют в соответствующих уравнениях движения. Одновременно предполагается, что между отдельными химическими компонентами k дисковой системы возможны r независимых химических реакций, включая межфазные реакции и случаи, когда химические превращения сводятся просто к перемещению компоненты k из одной фазы в другую.

Рассмотрим сначала случай, когда все сконденсированные частицы газопылевого диска в каждом

элементарном макрообъеме δV независимо от их размеров имеют одну и ту же мгновенную гидродинамическую скорость $\mathbf{u}_d(\mathbf{r}, t)$. Массовую плотность $\rho(\mathbf{r}, t)$ и среднемассовую гидродинамическую скорость $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ (мгновенную скорость движения центра тяжести элементарного макрообъема газозвеси с центром в точке \mathbf{r}) газопылевой смеси в целом определим соотношениями:

$$\rho = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} s_{\alpha} = \rho_g(1-s) + \rho_d s, \quad (2.2)$$

$$\mathbf{u} = \rho^{-1} \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} s_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha} = \frac{\rho_g(1-s)}{\rho} \mathbf{u}_g + \frac{\rho_d s}{\rho} \mathbf{u}_d, \quad (2.3)$$

где $\rho_{\alpha}(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{u}_{\alpha}(\mathbf{r}, t)$ – соответственно истинная массовая плотность и гидродинамическая скорость фазы α ; $s_d(\mathbf{r}, t)$ – мгновенное значение объемной концентрации дисперсной фазы, ($s_g + s_d = 1$); индекс « d » у параметра s_d далее будем опускать, $s_d \equiv s$.

Для моделирования химического состава, особенно на ранних этапах эволюции протопланетного диска необходимо в общем случае привлекать уравнения баланса масс для каждой химической компоненты фазы, которые могут быть представлены в форме уравнений сохранения частиц сорта k в фазе α . С учетом принятых допущений эти уравнения принимают вид:

$$\begin{aligned} \rho \frac{d}{dt} \left(\frac{s_{\alpha} n_{\alpha(k)}}{\rho} \right) + \operatorname{div} (s_{\alpha} n_{\alpha(k)} \mathbf{w}_{\alpha}) = \\ = \sigma_{\alpha(k)} \equiv \sum_{\rho=1}^r v_{\alpha(k), \rho} \xi_{\rho} + \delta_{2\alpha} \dot{n}_{\alpha(k)}, \quad (2.4) \\ (\alpha = 1, 2; k = 1, 2, \dots, n). \end{aligned}$$

Здесь $d(\dots)/dt \equiv \partial(\dots)/\partial t + \mathbf{u} \cdot \partial(\dots)/\partial \mathbf{r}$ – субстанциональная производная, связанная с движением элементарного макрообъема газопылевой среды в целом; $n_{\alpha(k)}(\mathbf{r}, t)$ – число частиц химического вещества k в единице объема, занимаемого фазой α (счетная концентрация); $\mathbf{w}_{\alpha} \equiv (\mathbf{u}_{\alpha} - \mathbf{u})$ – мгновенная диффузионная скорость фазы α , удовлетворяющая в силу определения среднемассовой скорости \mathbf{u} соотношению $\sum_{\alpha} \mathbf{J}_{\alpha} = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} s_{\alpha} \mathbf{w}_{\alpha} = 0$, где $\rho_{\alpha} = \sum_k m_{(k)} n_{\alpha(k)}$; $\mathbf{J}_{\alpha}(\mathbf{r}, t)$ – массовый диффузионный поток частиц α -фазы; $\sigma_{\alpha(k)}$ – скорость образования числа частиц компоненты k в единице объема среды за счет химических реакций и фазовых переходов (испарения и конденсации вещества), а также процессов дробления и коагуляции дисперсной составляющей;

$\xi_{\rho}(\mathbf{r}, t)$ – скорость ρ -й химической реакции (включая межфазовые реакции и фазовые переходы), $\rho = 1, 2, \dots, r$; $v_{\alpha(k), \rho}$ – стехиометрический коэффициент компоненты k в фазе α по отношению к ρ -й химической реакции, стехиометрическое уравнение которой символически может быть записано в виде (см., напр., Пригожин, Дефей, 1966)

$$\sum_{\alpha} \sum_k v_{\alpha(k), \rho} m_{(k)} = 0$$

– принцип сохранения общей массы в ρ -й химической реакции; $m_{(k)}$ – молекулярная масса k -й компоненты; $\dot{n}_{\alpha(k)}$ – величина, описывающая изменение числовой концентрации химической компоненты k в пылевой фазе, связанное с процессами дробления или слипания сконденсированных частиц в газопылевой среде. Стехиометрические коэффициенты компонентов, образующихся при протекании реакции (слева направо) считаются положительными, а коэффициенты расходуемых при этом компонентов – отрицательными. Закон сохранения массы в целом, получающийся в результате суммирования (2.4) по индексам k и α принимает обычную форму:

$$\partial \rho / \partial t + \operatorname{div}(\rho \mathbf{u}) = 0, \quad (2.5)$$

как и в однофазном континууме.

Из (2.4) при условии сохранения массы всех химических компонентов в пылевой фазе в процессе трансформации твердых частиц следует дифференциальное уравнение сохранения:

$$\begin{aligned} \rho \frac{d}{dt} \left(\frac{\rho_{\alpha} s_{\alpha}}{\rho} \right) + \operatorname{div}(\rho_{\alpha} s_{\alpha} \mathbf{w}_{\alpha}) = \sigma_{\alpha\beta} \equiv \sum_{\rho=1}^r v_{\alpha, \rho} \xi_{\rho}, \quad (2.6) \\ (\alpha, \beta = 1, 2) \end{aligned}$$

для распределенной массовой плотности

$$\tilde{\rho}_{\alpha} \equiv s_{\alpha} \sum_k m_{(k)} n_{\alpha(k)} = \rho_{\alpha} s_{\alpha}$$

в α -фазе. Здесь

$$v_{\alpha, \rho} \equiv \sum_k m_{(k)} v_{\alpha(k), \rho};$$

величина $\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t)$ характеризует интенсивность перехода массы из фазы α в фазу β (или наоборот, тогда $\sigma_{\alpha\beta} < 0$) за счет химических реакций и процессов испарения или конденсации вещества в протопланетном облаке, при этом $\sigma_{\alpha\beta} = -\sigma_{\beta\alpha}$. Для дальнейших целей целесообразно ввести в рассмотрение массовые фазовые концентрации

$$C_{\alpha} \equiv \tilde{\rho}_{\alpha} / \rho = \rho_{\alpha} s_{\alpha} / \rho, \quad \sum_{\alpha} C_{\alpha} = 1$$

и относительную скорость пыли и газа $\mathbf{w} \equiv \mathbf{w}_{dg} = (\mathbf{u}_d - \mathbf{u}_g)$, тогда уравнениям (2.5) можно придать более компактный вид:

$$\rho \frac{dC_\alpha}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_\alpha + \sigma_{\alpha\beta}, \quad (\alpha, \beta = 1, 2),$$

$$\mathbf{J}_{1,2} = \begin{cases} \rho C_1 \mathbf{w}_1 = -\rho C_1 C_2 \mathbf{w}, \\ \rho C_2 \mathbf{w}_2 = \rho C_1 C_2 \mathbf{w}. \end{cases} \quad (2.7)$$

В предположении, что в процессе эволюции газопылевого облака материал твердых включений остается несжимаемым, то есть истинная плотность пыли $\rho_d = \text{const}$, мгновенное уравнение для пыли сводится к уравнению:

$$\rho \frac{d}{dt} \left(\frac{s}{\rho} \right) = -\operatorname{div}(s \mathbf{w}_d) + \rho_d^{-1} \sigma_{dg},$$

$$\mathbf{w}_d = C_g \mathbf{w} = (1-s) \frac{\rho_g}{\rho} \mathbf{w}, \quad (2.8)$$

позволяющему найти объемное содержание $s(\mathbf{r}, t)$ пылевой составляющей в двухфазном потоке при заданной относительной скорости фаз \mathbf{w} .

Интенсивность силового взаимодействия фаз и характеристики излучения в газопылевом диске сильно зависят от характерного размера твердых включений (например, характерного объема одной частицы пыли $\tilde{U}_d(\mathbf{r}, t)$) и полного их числа $N_d \equiv s \sum_k n_{d(k)}$ в единице совокупного объема газозвези. В случае, если все твердофазные конденсаты являются сферическими или близкими к ним по форме с характерным диаметром Ферета $(\mathbf{u}_{(j)} - \mathbf{u}_{(k)})$, то $\tilde{U}_d = (\pi/6) \tilde{d}^3$. Балансовое уравнение для полного числа дисперсных частиц $N_d(\mathbf{r}, t)$ можно получить, используя (2.4); в результате будем иметь:

$$\rho \frac{d}{dt} \left(\frac{N_d}{\rho} \right) + \operatorname{div}(N_d \mathbf{w}_d) =$$

$$= \sigma_{N_d} \equiv \sum_k \sum_{\rho=1}^r v_{d(k), \rho} \xi_\rho + \dot{N}_d \quad (2.9)$$

где источниковый член $\dot{N}_d \equiv \sum_k \dot{n}_{\alpha(k)}$, характеризующий изменение полной числовой плотности разномасштабных твердых частиц за счет процессов коагуляции и дробления, определяется в общем случае кинетическим уравнением Смолуховского. По известным параметрам N_d и s можно определить важную характеристику коагулирующей смеси в двух-

фазном потоке – характерный объем $\tilde{U}_d(\mathbf{r}, t)$ (или средний линейный размер \tilde{d}_d) твердых включений: $\tilde{U}_d = s / N_d$, $\tilde{d}_d = \sqrt[3]{(6/\pi)(s/N_d)}$.

Отдельного рассмотрения требует вопрос о коэффициенте аэродинамического сопротивления пылевых частиц при их движении в газопылевом диске. При анализе процессов межфазной диффузии в диске исходными уравнениями могут служить обобщенные соотношения Стефана–Максвелла для гетерогенной смеси, которые в отличие от классических безынерционных соотношений Стефана–Максвелла для относительных скоростей компонентов $\mathbf{w}_{(jk)} = \mathbf{u}_{(j)} - \mathbf{u}_{(k)}$ учитывают инерцию относительного движения фаз (Колесниченко, Максимов, 2001). В однодавленческом приближении ($P_g = P_d$) эти соотношения принимают вид:

$$\sum_\beta R_{\alpha\beta} (\mathbf{u}_\beta - \mathbf{u}_\alpha) =$$

$$\equiv \rho_\alpha s_\alpha \frac{d_\alpha \mathbf{u}_\alpha}{dt} + s_\alpha \frac{\partial p}{\partial \mathbf{r}} - \rho_\alpha s_\alpha \mathbf{F}_\alpha -$$

$$- \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{\Pi}_\alpha \right) + \frac{1}{2} \sum_\beta \sigma_{\alpha\beta} (\mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u}_\beta), \quad (\alpha = 1, 2), \quad (2.10)$$

где $d_\alpha(\dots)/dt = \partial(\dots)/\partial t + \mathbf{u}_\alpha \cdot \partial(\dots)/\partial \mathbf{r}$ – субстанциональная производная вдоль траектории центра масс α -фазы, заключенной внутри элементарного макрообъема δV многофазной среды; $\mathbf{\Pi}_\alpha$ – парциальный тензор вязких напряжений; $R_{\alpha\beta}$ – коэффициент межфазного трения для фаз α и β (коэффициент $R_{\alpha\beta}$ отражает взаимодействие двух фазовых континуумов и поэтому его часто удобно записать в симметричном виде $R_{\alpha\beta} = \tilde{\rho}_\alpha \tilde{\rho}_\beta \theta_{\alpha\beta}$, где параметры $\theta_{\alpha\beta}$ не зависят (по крайней мере грубо) от пропорций смеси), $R_{\alpha\beta} = R_{\beta\alpha}$; \mathbf{F}_α – внешняя массовая сила, отнесенная к единице массы вещества фазы α . Для двухфазной газопылевой дисковой среды соотношения (2.10) принимают вид уравнений движения газа и пыли:

$$\begin{cases} R_{gd} \mathbf{w} \equiv (1-s) s \rho_d \rho_g \theta_{dg} \mathbf{w} = \rho_g (1-s) \frac{d_g \mathbf{u}_g}{dt} + \\ + (1-s) \frac{\partial P}{\partial \mathbf{r}} - \rho_g (1-s) \mathbf{g} - \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{\Pi}_g \right), \\ -R_{dg} \mathbf{w} = \rho_d s \frac{d_d \mathbf{u}_d}{dt} + s \frac{\partial P}{\partial \mathbf{r}} - \rho_d s \mathbf{g}, \end{cases} \quad (2.11)$$

где $\mathbf{F}_d = \mathbf{F}_g \equiv \mathbf{g}(\mathbf{r}, t)$ – объемная сила на единицу массы, связанная в общем случае как с гравитационным

притяжением звезды, так и с гравитационным притяжением самого газопылевого диска. Искомое диффузионное соотношение для вектора относительной скорости пыли и газа $\mathbf{w} \equiv (\mathbf{u}_d - \mathbf{u}_g)$ можно получить из тех членов уравнений (2.10), которые описывают действие трения, если каждый из них разделить на соответствующую величину $s_\alpha \rho_\alpha$, вычесть один из другого и выделить слагаемое с \mathbf{w} . Записывая истинные скорости фаз в виде $\mathbf{u}_d = (C_g \mathbf{w} + \mathbf{u})$ и $\mathbf{u}_g = (-C_d \mathbf{w} + \mathbf{u})$ и предполагая, что $\rho_d \gg \rho_g$, в результате получим определяющее соотношение для \mathbf{w} (аналог закона Дарси для фильтрации):

$$\frac{\rho}{\tilde{\rho}_d \tilde{\rho}_g} R_{dg} \mathbf{w} \equiv \rho \theta_{gd} \mathbf{w} = \frac{d_g \mathbf{u}_g}{dt} - \frac{d_d \mathbf{u}_d}{dt} + \frac{\rho_d - \rho_g}{\rho_g \rho_d} \frac{\partial P}{\partial \mathbf{r}} - \frac{1}{\tilde{\rho}_g} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{\Pi}_g \right) \cong - \frac{d\mathbf{w}}{dt} + \frac{1}{\rho_g} \frac{\partial P}{\partial \mathbf{r}}, \quad (2.12)$$

которое далее будем рассматривать при моделировании фазовой диффузии в диске, как основное.

Коэффициент трения R_{dg} между газовым и пылевым континуумами определяется в литературе различными формулами в зависимости от характерного диаметра \tilde{d}_d частиц дисперсной фазы (см., напр., Стернин и др., 1980; Шрайбер и др., 1987). Если характерный размер сферических твердых частиц $\tilde{d}_d \ll \lambda_g$, где λ_g – длина свободного пробега молекул в газовой фазе, то величина R_{dg} задается формулой Эпштейна (Epstein, 1924). Для крупнодисперсных сферических конденсатов с диаметрами, превышающими длину свободного пробега молекул газа, коэффициент сопротивления определяется законом Стокса (Stokes, 1851). Таким образом, для коэффициентов сопротивления R_{dg} (или θ_{dg}) гладкой шарообразной частицы имеем (см., напр., Weiden-schilling, 1977; Garaud et al., 2005):

$$R_{dg} = \begin{cases} \frac{2\tilde{\rho}_d \tilde{\rho}_g c_{sg}}{\tilde{d}_d \rho_d}, & \text{когда } \tilde{d}_d \ll \lambda_g \text{ (режим Эпштейна);} \\ \frac{2\tilde{\rho}_d \tilde{\rho}_g}{\tilde{d}_d \rho_d} C_D(\text{Re}_d) |\mathbf{w}|, & \text{когда } \tilde{d}_d \gg \lambda_g \text{ (режим Стокса).} \end{cases} \quad (2.13)$$

Здесь $\text{Re}_d = \tilde{d}_d |\mathbf{w}| / \nu_g$ – число Рейнольдса для пыли; ν_g – коэффициент молекулярной кинематиче-

ской вязкости газовой составляющей смеси, $\nu_g = \lambda_g c_{sg} / 2$; c_{sg} – скорость звука в газе; $C_D(\text{Re}_d)$ – коэффициент аэродинамического сопротивления (так называемая стандартная кривая сопротивления), который имеет достаточно сложный характер. В литературе известно значительное количество формул, аппроксимирующих стандартную кривую (см., напр., Стернин et al., 1980). В частности, в астрофизике широкое распространение получило выражение (Whipple, 1972):

$$C_D(\text{Re}_d) = \begin{cases} 9\text{Re}_d^{-1}, & \text{Re}_d \leq 1, \\ 9\text{Re}_d^{-0,6}, & 1 \leq \text{Re}_d \leq 800, \\ 0,165, & \text{Re}_d \geq 800. \end{cases} \quad (2.14)$$

Кинетическое уравнение коагуляции. В протопланетном диске присутствуют сконденсированные частицы разных размеров $d_{d,k}$. Этот фактор можно учесть, если разбить пылевую составляющую на конечное число фракций, каждая из которых характеризуется, вообще говоря, своими термогидродинамическими параметрами, то есть вместо одной дисперсной фазы, необходимо рассматривать m фаз (где m – число фракций), каждая из которых имеет свои макрохарактеристики:

$$d_{d,k}, \quad n_{d,k}, \quad s_{d,k} = n_{d,k} (\pi/6) d_{d,k}^3, \quad \rho_{d,k}, \quad \mathbf{u}_{d,k}, \dots,$$

где $\mathbf{u}_{d,k}(\mathbf{r}, t)$ – гидродинамическая скорость твердых частиц k -й фракции, ($k = 1, \dots, m$), $n_{d,k}(\mathbf{r}, t)$ – числовая плотность частиц k -й фракции (их число в единице совокупного объема газозвеси); $U_1 = (\pi/6) d^3$, $d \equiv d_{d,1}$ – соответственно объем и диаметр одной частицы наименьшего размера. Тогда объемное содержание $s(\mathbf{r}, t)$, распределенная массовая плотность $\tilde{\rho}_d(\mathbf{r}, t)$ и гидродинамическая скорость $\mathbf{u}_d(\mathbf{r}, t)$ всего пылевого континуума выражаются в виде:

$$s \equiv \sum_{k=1}^m s_{d,k} = U_1 \sum_{k=1}^m k n_{d,k}, \quad \tilde{\rho}_d = \rho_d \sum_{k=1}^m s_{d,k}, \\ \mathbf{s u}_d = \sum_{k=1}^m s_{d,k} \mathbf{u}_{d,k}.$$

Для наших целей наиболее предпочтительной является интегральная форма записи системы уравнений коагуляции. Для получения этой формы предположим, что число частиц с объемом от U до $U + dU$, находящихся в момент времени t , в элементарном объеме в окрестности точки \mathbf{r} , равно $f(U, \mathbf{r}, t) dU$. Функция $f(U, \mathbf{r}, t)$, характеризующая спектр размеров частиц, по определению удовлетворяет следующему нормировочному соотношению

$$N_d(\mathbf{r}, t) = \int_0^{\infty} f(U, \mathbf{r}, t) dU.$$

Очевидно, что формулой

$$s(\mathbf{r}, t) = \int_0^{\infty} U f(\mathbf{r}, t, U) dU$$

определяется суммарная объемная концентрация пылевых частиц. Поскольку объем частиц k -го размера равен kU_1 , то числовая плотность $n_{d,k}$ частиц k может быть выражена через $f(\mathbf{r}, t, U)$ следующим образом: $n_{d,k} = f(kU_1, \mathbf{r}, t)U_1$. В этом случае кинетическое уравнение коагуляции принимает вид (Колесниченко, Маров, 2006):

$$\begin{aligned} \rho \frac{d}{dt} \left(\frac{f(U, \mathbf{r}, t)}{\rho} \right) + \text{div} [f(U, \mathbf{r}, t) \mathbf{w}_d] = \\ = \frac{1}{2} \int_0^U f(W, \mathbf{r}, t) f(U-W, \mathbf{r}, t) K(W, U-W) dW - \\ - f(U, \mathbf{r}, t) \int_0^{\infty} f(W, \mathbf{r}, t) K(W, U) dW, \end{aligned} \quad (2.15)$$

являющееся обобщением на случай пространственно-неоднородных движений газозвеси известного уравнения Мюллера для описания коагулирующей дисперсной среды (см., напр., Волощук, 1984). Здесь $K(W, U)$ – симметричное по аргументам ядро коагуляции, определяющее поведение диспергированной смеси во времени. Для решения этого уравнения необходимо потребовать выполнения соглашений $f(U, \mathbf{r}, t) \rightarrow 0$ при $U \rightarrow 0$ и $U \rightarrow \infty$, а также задать начальное условие $f(U, \mathbf{r}, 0) = f_0(U, \mathbf{r})$ и граничные условия. Кинетическое уравнение (2.15) представляет собой нелинейное интегро-дифференциальное уравнение, решение которого в общем случае можно получить только численными методами, поскольку члены, описывающие конвекцию пылевых частиц, к сожалению, чрезвычайно усложняют стандартное уравнение коагуляции.

Уравнение сохранения количества движения газопылевого вещества диска с учетом излучения. При моделировании протопланетного диска приходится решать уравнения радиационной гидродинамики для больших пространственно-временных масштабов движения, которыми определяются осредненные термогидродинамические и радиационные параметры газопылевой дисковой среды. При линейном размере совокупного элементарного объема δV , значительно большем, чем длина свободного пробега излучения λ_{rad} , пренебрегать энергией и давлением

излучения нельзя. Довольно очевидно, что в случае локального равновесия излучения с веществом, когда плотность энергии излучения $E_{rad} = aT^4 / \rho$ (на единицу массы), а давление излучения

$$P_{rad} = \frac{1}{3} \rho E_{rad} = \frac{1}{3} a T^4,$$

в уравнениях гетерогенной механики следует везде к внутренней энергии $E(\mathbf{r}, t)$ и тепловому давлению $p(\mathbf{r}, t)$ вещества добавлять энергию и давление излучения, а также вводить в рассмотрение процесс лучистой теплопроводности. Постоянная плотности излучения $a = 4\sigma_{SB} / c$ выражается через постоянную Стефана–Больцмана σ_{SB} и скорость света c .

Мгновенное уравнение сохранения полного количества движения газопылевого вещества можно получить, суммируя уравнения движения отдельных фаз:

$$\begin{aligned} \rho \frac{d\mathbf{u}}{dt} \equiv \frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) \right) = \\ = - \frac{\partial P_{sum}}{\partial \mathbf{r}} + \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{\Pi}_{sum}^* \right) + \rho \mathbf{g}, \end{aligned} \quad (2.16)$$

где $P_{sum} = P + P_{rad}$ – полное давление, равное сумме теплового давления газопылевой смеси и давления излучения;

$$\begin{aligned} \mathbf{\Pi}_{sum}^* \equiv \mathbf{\Pi}_{sum} + \mathbf{\Pi}_{rel} = \mathbf{\Pi}_g + \mathbf{\Pi}_{rad} - \\ - (1-s)\rho_g \mathbf{w}_g \mathbf{w}_g - s\rho_d \mathbf{w}_d \mathbf{w}_d; \end{aligned}$$

$\mathbf{\Pi}_{sum}(\mathbf{r}, t)$ – суммарный тензор вязких напряжений, равный сумме тензора вязких напряжений для гетерогенной смеси $\mathbf{\Pi} = \sum_{\alpha} \mathbf{\Pi}_{\alpha} \cong \mathbf{\Pi}_g$ (так как по предположению $\mathbf{\Pi}_d \cong 0$) и тензора лучистых касательных напряжений $\mathbf{\Pi}_{rad}$; $\mathbf{\Pi}_{\alpha}$ – тензор вязких напряжений фазы α , зависящий от тензора скоростей деформаций, определяемого полем скоростей соответствующей фазы;

$$\mathbf{\Pi}_{rel} \equiv - \sum_{\alpha} \tilde{\rho}_{\alpha} \mathbf{w}_{\alpha} \mathbf{w}_{\alpha} = -(1-s)\rho_g \mathbf{w}_g \mathbf{w}_g - s\rho_d \mathbf{w}_d \mathbf{w}_d$$

– тензор «относительных» напряжений, возникающий из-за динамических эффектов относительного движения твердых частиц и газа; $\mathbf{g}(\mathbf{r}, t) = -\partial\Psi / \partial \mathbf{r}$ – вектор ускорения внешней массовой силы (силы тяжести); $\Psi(\mathbf{r}, t)$ – ньютоновский гравитационный потенциал. Когда масса газопылевого диска составляет несколько процентов от массы центрального тела (или точнее, когда $M_{disk} / M_{*3p} \leq h_{disk} / R$, где h_{disk} и R – полутолщина и радиус диска соответственно), можно пренебречь самогравитацией частиц диска;

в этом случае будем иметь $\Psi = GM_* / |\tilde{\mathbf{r}}|$, где M_* – масса центрального тела (звезды); G – гравитационная постоянная; $|\tilde{\mathbf{r}}| = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 + r_3^2}$ – центральный радиус-вектор. В тех случаях, когда важны эффекты самогравитации, гравитационный потенциал имеет вид $\Psi = GM_* / |\tilde{\mathbf{r}}| + \Psi_{cr}$, где потенциал самогравитации Ψ_{cr} удовлетворяет уравнению Пуассона $\nabla^2 \Psi_{cr} = 4\pi G \rho$.

Тензор лучистых касательных напряжений Π_{rad} по своей структуре похож на тензор вязких напряжений для вещества Π , поэтому если учитывать взаимодействие между веществом и излучением до членов самого низкого порядка по $|\mathbf{u}|/c$, можно написать:

$$\Pi_{sum} \equiv (\Pi + \Pi_{rad}) \cong 2(\mu_g + \mu_{rad}) \times \left[\mathbf{D} - \frac{1}{3} \mathbf{U} \operatorname{div} \mathbf{u} \right] + \left(\xi_g + \frac{5}{3} \mu_{rad} \right) (\operatorname{div} \mathbf{u}) \mathbf{U}, \quad (2.17)$$

где $\mathbf{D} \equiv \frac{1}{2} \left(\partial \mathbf{u} / \partial \mathbf{r} + (\partial \mathbf{u} / \partial \mathbf{r})^{\text{transp}} \right)$ – тензор деформаций; \mathbf{U} – единичный тензор; $\mu_g(\rho, T)$, $\xi_g(\rho, T)$ – соответственно молекулярные коэффициенты динамической и объемной вязкости газа; $\mu_{rad} = 4aT^4 / 15c\tilde{\kappa}\rho$ – коэффициент лучистой вязкости; $\tilde{\kappa}$ – полная непрозрачность среды (осредненная по Росселанду), которая в свою очередь также зависит от ρ , s , N_d , T и химического состава газа.

Важно ясно себе представлять, что в гетерогенных средах осложняются законы, описывающие относительное движение фаз, ибо это движение определяется не диффузионным механизмом (столкновение молекул при их хаотическом движении), а процессами взаимодействия фаз как макроскопических систем (см., напр., Колесниченко, Максимов, 2001). Наличие тензора относительных напряжений Π_{rel} в суммарном уравнении движения смеси приводит к кардинальному отличию гетерогенной механики от механики многокомпонентной, для которой возможно пренебрежение членами, содержащими величины второго порядка относительно диффузионных скоростей \mathbf{w}_α . Тензор относительных напряжений Π_{rel} для газопылевого диска можно записать в нескольких эквивалентных формах, удобных при написании модельных уравнений движения в различных системах координат:

$$\begin{aligned} \Pi_{rel} \equiv & -(1-s)\rho_g \mathbf{w}_g \mathbf{w}_g - s\rho_d \mathbf{w}_d \mathbf{w}_d = -(1-s)\rho_g \mathbf{u}_g \mathbf{u}_g - \\ & - s\rho_d \mathbf{u}_d \mathbf{u}_d + \rho \mathbf{u} \mathbf{u} = -s\rho_d C_g \mathbf{w} \mathbf{w}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Уравнение притока тепла для газопылевой среды. Мгновенное уравнение притока тепла (уравнение внутренней энергии) для гетерогенной газо-

пылевой среды в целом, с учетом сделанных выше предположений, может быть записано в виде

$$\begin{aligned} \rho dE_{sum} / dt = & -\operatorname{div} \mathbf{q}_{sum} - P_{sum} \operatorname{div} \mathbf{u} + \\ & + \Phi_u + R_{gd} |\mathbf{w}|^2 - s\sigma \left(\mathbf{w} \cdot \frac{\partial P}{\partial \mathbf{r}} \right). \end{aligned} \quad (2.19)$$

Здесь $E_{sum} \equiv E + E_{rad}$ – полная внутренняя энергия дисковой системы (вещество плюс радиация) на единицу массы; $E(\mathbf{r}, t) \equiv \sum_\alpha C_\alpha e_\alpha$ – внутренняя энергия

вещества (отметим, что введенная нами в рассмотрение внутренняя энергия газопылевой смеси, в целом, является истинной внутренней энергией смеси, поскольку не содержит вклада от кинетической энергии межфазной диффузии); $e_\alpha(\mathbf{r}, t)$, $h_\alpha(\mathbf{r}, t)$ – соответственно парциальная внутренняя энергия и энтальпия (на единицу массы) вещества α -фазы; E_{rad} – плотность энергии излучения (на единицу массы), определяемая законом Стефана–Больцмана $E_{rad} = aT^4 / \rho$; $\mathbf{q}_{sum} \equiv \mathbf{q} + \mathbf{q}_{rad}$ – плотность полного потока энергии в системе; \mathbf{q}_{rad} – удельный поток энергии, переносимой излучением (перенос энергии излучением должен учитываться всегда, поскольку он велик даже при малой плотности энергии излучения – из-за большой скорости фотонов); \mathbf{q} – удельный поток энергии, связанный с тепловым движением частиц фазового вещества (то есть определяемый теплопроводностью) и с переносом парциальных энтальпий потоками фазовой диффузии; $\Phi_u \equiv (\Pi_{sum} : \nabla \mathbf{u})$ – диссипативная функция, представляющая собой скорость, с которой теплота порождается вязким трением газа в единичном объеме в единицу времени; $\sigma \equiv (\rho_d - \rho_g) / \rho$ – относительное превышение плотности пылевых частиц над плотностью газа; для малых твердых частиц $s\sigma \ll 1$ и последним слагаемым в уравнении (2.19) можно пренебречь.

Для численных расчетов удобнее использовать энергетическое уравнение, записанное через суммарную энтальпию $H_{sum} \equiv H + H_{rad}$ вещества и излучения в диске. Поскольку:

$$\begin{cases} H \equiv \sum_\alpha C_\alpha h_\alpha = \sum_\alpha C_\alpha (e_\alpha + P / \rho_\alpha) = E + P / \rho, \\ H_{rad} = E_{rad} + P_{rad} / \rho = \\ = \frac{4}{3} aT^4 / \rho, H_{sum} = E_{sum} + P_{sum} / \rho, \end{cases}$$

будем иметь:

$$\begin{aligned} \rho \frac{dH_{sum}}{dt} = & \frac{dP_{sum}}{dt} - \operatorname{div} \mathbf{q}_{sum} + \Phi_u + \\ & + R_{gd} |\mathbf{w}|^2 - s\sigma \left(\mathbf{w} \cdot \frac{\partial P}{\partial \mathbf{r}} \right). \end{aligned} \quad (2.19^*)$$

Для моделирования эволюции аккреционного диска достаточно аппроксимировать парциальные энтальпии газа и пыли (на единицу массы) с помощью выражений: $h_g = c_{Pg}T + h_g^0$, $h_d = c_{Pd}T + h_d^0$, где h_α^0 – энтальпия фазы α при нулевой температуре (так называемая теплота образования); $c_{P\alpha}$ – удельная теплоемкость (при постоянном давлении) фазы α . Теплофизические величины $c_{P\alpha}$ и h_α^0 будем считать постоянными, аппроксимируемыми реальными дисковыми теплоемкостями $c_{P\alpha}(T)$ и парциальные теплоты образования $h_\alpha^0(T)$ в ограниченном температурном интервале. Тогда можно написать:

$$H = c_P T + \sum_{\alpha} C_{\alpha} h_{\alpha}^0, \quad H_{rad} = 4/3 a T^4 / \rho,$$

где $c_P = \sum_{\alpha} c_{P\alpha} C_{\alpha} = \rho^{-1} (\rho_g (1-s) c_{Pg} + s \rho_d c_{Pd})$ – полная удельная теплоемкость системы «газ-твердые частицы» при постоянном давлении. Используя эти выражения, окончательно получим:

$$\rho c_{P,sum} \frac{dT}{dt} = \frac{dP_g}{dt} + \text{div} \left(\chi_{sum} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \right) - 4P_{rad} \text{div} \mathbf{u} + \Phi_u + R_{gd} \mathbf{w}^2 - s \sigma \mathbf{w} \cdot \frac{\partial P_g}{\partial \mathbf{r}} - \sum_{\rho=1}^r q_{\rho} \xi_{\rho}, \quad (2.20)$$

где соотношением

$$q_{\rho} \equiv \sum_{\alpha} h_{\alpha} \nu_{\alpha, \rho} = q_{\rho}^0 + \sum_{\alpha} c_{P\alpha} \nu_{\alpha, \rho}$$

введена так называемая теплота ρ -й реакции, равная разности произведений парциальных энтальпий продуктов реакции на соответствующие стехиометрические коэффициенты и аналогичной суммой для реагентов ($\nu_{\alpha, \rho} \equiv \sum_{k=1}^N m_{(k)} \nu_{\alpha(k), \rho}$). Здесь для теплового

потока в гетерогенной среде использовано выражение $\mathbf{q} = \sum_{\alpha} h_{\alpha} \mathbf{J}_{\alpha} - \chi_g \partial T / \partial \mathbf{r}$ (где χ_g – молекулярный

коэффициент теплопроводности газа), обобщающее на гетерогенные среды аналогичное соотношение, полученное для гомогенных многокомпонентных смесей (см. Гирифельдер, Кертисс, Берд, 1961). Подобным же образом, если исключить из рассмотрения области диска близкие к поверхности протозвезды, можно записать для вектора лучистого потока тепла закон теплопроводности

$$\mathbf{q}_{rad} = -\chi_{rad} \partial T / \partial \mathbf{r},$$

где $\chi_{rad} = 4acT^3 / (3\bar{\kappa}\rho)$ – коэффициент лучистой (нелинейной) теплопроводности, весьма сильно зави-

сящий от температуры и плотности вещества. В (2.20) использованы обозначения $\chi_{sum} = \chi_g + \chi_{rad}$ и $c_{P,sum} = c_P + 16aT^3 / 3\rho$.

Термодинамическое уравнение состояния. В качестве термического состояния многокомпонентной газовой фазы диска (уравнения для давления) будем использовать далее бароклинное уравнение состояния для смеси совершенных газов:

$$P_g = \sum_{(k)} P_{(k)} = k_B T \sum_k n_{g(k)} = \rho_g \mathfrak{R}_g T,$$

где $\mathfrak{R}_g = k_B \sum_k n_{g(k)} / \rho_g = k_B / M_g$; M_g – средняя молекулярная масса частиц газовой составляющей, которая считается постоянной. Используя исходное предположение о равенстве парциальных давлений в фазах $P_g = P_d = P$, запишем уравнение состояния вещества диска в виде:

$$P = \rho \mathfrak{R} T,$$

$$\mathfrak{R}(C_g, s) = \mathfrak{R}_g \rho_g / \rho = \mathfrak{R}_g C_g / (1-s) \cong \mathfrak{R}_g C_g. \quad (2.21)$$

(Заметим, что в рассматриваемом здесь случае величина \mathfrak{R} не является константой). Приближенное равенство в формуле (2.21) имеет место для случая газозвеси с малым объемным содержанием конденсированной фазы (то есть когда $s \ll 1$, что в данной работе предполагается; тем не менее и в этом случае динамическое воздействие твердых частиц на газовый поток может оказаться существенным из-за огромного влияния силы гравитации). Таким образом, газопылевая дисковая среда в целом может рассматриваться как совершенный газ с показателем адиабаты γ и скоростью звука c_s , определяемыми соотношениями:

$$\gamma \equiv \frac{c_P}{c_P - \mathfrak{R}} \cong \frac{\rho_g c_{Pg} + s \rho_d c_{Pd}}{\rho_g (c_{Pg} - \mathfrak{R}_g) + s \rho_d c_{Pd}},$$

$$1 \leq \gamma \leq \gamma_g \equiv \frac{c_{Pg}}{c_{Pg} - \mathfrak{R}_g},$$

$$c_s^2 \equiv \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s = \gamma \frac{P}{\rho} = \gamma \mathfrak{R} T \cong c_{sg}^2 \frac{\gamma \rho_g}{\gamma_g \rho},$$

$$c_s < c_{sg} \equiv \left(\frac{\partial P}{\partial \rho_g} \right)_{s_g} = (\gamma_g \mathfrak{R}_g T)^{1/2},$$

где γ_g и c_{sg} – показатель адиабаты и скорость звука в чистом газе. Для газа солнечного состава, состоящего на 98% из водорода и гелия, показатель адиабаты $\gamma_g = 1,45$, а средняя молекулярная масса $M_g = 2,39$.

Уравнения (2.5), (2.8), (2.15), (2.16), (2.20) и (2.21) составляют опорный базис модели пространственно-временной эволюции структуры, состава, динамики и теплового режима протопланетного газопылевого диска. Они позволяют с достаточной полнотой учесть относительное движение фаз, процессы коагуляции и фазовые переходы, а также различные физико-химические и радиативные процессы. Существенным является то, что данные уравнения, описывающие мгновенное состояние турбулизованного протопланетного диска на любой стадии его эволюции, могут рассматриваться как исходные при изучении осредненного движения дисковой среды (и тогда с целью феноменологического описания гидродинамических и физико-химических процессов приходится проводить их теоретико-вероятностное осреднение), а также для континуального описания ламинарной стадии движения дискового вещества после затухания турбулентности. Эти уравнения движения должны быть дополнены соответствующими выражениями для скоростей фазовых переходов ξ_p и определяющими соотношениями для термодинамических потоков Π_{sum} , w , q , q_{rad} , а также выражениями для коэффициентов коагуляции $K(W, U)$ и коэффициентов молекулярного переноса $\mu_g(s, T)$, $\xi_g(s, T)$, $\chi_g(s, T)$, $\theta_{dg}(s, N_d, Re)$ и лучистой теплопроводности $\chi_{rad}(s, N_d, T)$. Очевидно, для выписанной системы уравнений двухфазной механики необходимо задать начальные и граничные условия, выбор которых требует в каждом конкретном случае специального рассмотрения, поскольку, как правило, моделируется не дисковая система в целом (с такими естественными границами, как экваториальная плоскость диска или его внешняя граница), а ее отдельные области.

Вновь подчеркнем, что приведенная система уравнений, описывающая при заданных начальных и граничных условиях также и все детали мгновенного состояния стохастических термогидродинамических полей турбулизованного течения газопылевой дисковой среды и их вариации, зачастую не может быть решена с помощью современных вычислительных средств. Это обусловлено тем, что применение численных методов влечет за собой аппроксимацию колоссального пространственно-временного поля параметров турбулизованного потока конечным числом узлов сетки, которое нужно использовать, чтобы решить конечно-разностные аппроксимации дифференциальных уравнений. Поэтому в настоящее время существует единственный экономически оправданный выход: решать приведенные гидродинамические уравнения только для больших пространственно-временных масштабов движения, которыми определяются осредненные структурные параметры подобной стохастической среды, а все более мелкие масштабы моделировать феноменологически. С це-

лью адекватного феноменологического описания турбулентных течений вещества газопылевого диска в работе (см. Колесниченко, Маров, 2006) было проведено теоретико-вероятностное осреднение по Фавру стохастических уравнений гетерогенной механики и получены определяющие градиентные соотношения для турбулентных потоков межфазной диффузии и тепла, а также для тензоров «относительных» и рейнольдсовых напряжений, необходимые для замыкания гидродинамических уравнений масштаба среднего движения. Исследовано влияние инерционных эффектов пылевых частиц на характеристики турбулентности в диске, в частности, на дополнительную генерацию турбулентной энергии крупными частицами в окрестности экваториальной плоскости диска. Предложен полуэмпирический способ моделирования коэффициента турбулентной вязкости в двухфазной дисковой среде с учетом обратных эффектов переноса диспергированной фазы и тепла на развитие турбулентности с целью моделирования неоднородной по высоте термогидродинамической структуры субдиска и окружающего его газа.

В заключение этого раздела отметим, что при реконструкции эволюции протопланетного диска исключительно важное значение приобретает проблема длительного поддержания турбулентности (неупорядоченных хаотических движений) в протопланетном диске, поскольку от интенсивности турбулизации вещества на разных этапах его эволюции в значительной степени зависят механизмы и сама возможность формирования планет. В связи с этим рассмотрим вопрос о *влиянии гидродинамической спиральности на эволюцию турбулентности в аккреционном диске*.

Известно, что для дифференциально вращающегося кеплеровского диска (каким в первом приближении можно считать протопланетный диск) угловая скорость среднего вращения $\Omega(r)$ растет с расстоянием от оси вращения r по закону $|r|^{-3/2}$, то есть при приближении к центральному телу каждый слой вещества вращается быстрее. Таким образом, существование направленного во внутренние слои диска турбулентного потока импульса (вещества) является, в общем, проявлением эффекта отрицательной турбулентной вязкости, поскольку поток переносит осредненное количество движения от более медленно вращающихся внешних областей диска к более быстро вращающимся его внутренним областям. Отрицательная вязкость является характеристикой статистического ансамбля хаотических вихревых движений вращающегося газового вещества, описывающей его способность переносить статистически осредненное количество движения из областей пространства, где его плотность меньше, в область, где она больше; при этом осредненное течение получает кинетическую энергию от нерегулярных вихревых движений, а сами хаотические

движения либо постепенно ослабевают, либо же поддерживаются некоторыми внутренними процессами, например, систематическим преобразованием тепла в кинетическую энергию в рамках отдельных возмущений (Starr, 1971). Поскольку осредненное течение имеет большие, а пульсационное – меньшие масштабы движения, то с отрицательной вязкостью связан перенос энергии по спектру от меньших масштабов к большим.

Исследования дисковой турбулентности базируются в основном на классическом представлении о ее статистической однородности и локальной изотропности (см. Колмогоров, 1941, 1962). В свободных сдвиговых слоях дифференциально вращающегося дискового вещества картина турбулентного течения представляет собой до известной степени «двойную» анизотропную систему, состоящую из совокупности движущихся и взаимодействующих макро- и мезомасштабных спиральных вихревых образований, наложенных на фон мелкомасштабных пульсационных скоростей (турбулентный хаос); причем сами мелкомасштабные вихревые движения могут быть частично высокоорганизованными. Подобное явление связано с еще недостаточно изученной тенденцией турбулентного течения самоорганизовываться при больших числах Рейнольдса в разнообразные когерентные структуры (см., напр., Хлопков и др., 2002). От величины и направления вектора угловой скорости вращения $\Omega(r)$ зависят многие важные гидродинамические параметры дискового вещества, среди которых и такая лишенная отражательной симметрии статистическая характеристика поля пульсационной скорости, как средняя спиральность H (величина, лишенная отражательной симметрии; сохранение средней спиральности в течениях невязкой жидкости было открыто Моро (Moreau, 1961)), влиянием которой на каскадные процессы энергии в трехмерной гиротропной турбулентности можно объяснить возможный эффект отрицательной вязкости в диске. Это явление представляет собой гидродинамический аналог альфа-эффекта в магнитной гидродинамике (см. Steenbeck et al., 1966), объясняющего рост крупномасштабного магнитного поля (динамо-эффекта) при турбулентном движении проводящей сплошной среды, происходящем с нарушением инвариантности относительно изменения четности. Для описания этого феномена обычно используют теорию двумерной турбулентности, в рамках которой обеспечивается инверсный перенос энергии от малых вихрей к более крупным. Более точно следует говорить о квазидвумерной турбулентности, в которой движения являются приближенно двумерными, то есть моделируются двумерными уравнениями гидродинамики, содержащими специальные дополнительные слагаемые

Кроме этого, в турбулизованном протопланетном диске, как в любом вращающемся газовом объекте (имеющем внутренние источники тепла), гене-

рируется, по-видимому, так называемая плотность спиральности $\mathbf{u} \cdot \text{rot } \mathbf{u}$ (псевдоскаляр, меняющий знак при зеркальном отражении), также приводящая к анизотропии мелкомасштабной турбулентности, которая в этом случае имеет гиротропный характер (см. Вайнштейн и др. 1980; Краузе, Рэдлер, 1984). Последнее означает, что в мелкомасштабном вихревом движении левовращательные движения в совокупности могут быть более вероятны, чем правовращательные, или наоборот. Это объясняется тем, что пульсационное поле скоростей \mathbf{u} при сильном вращении дискового вещества и неоднородности интенсивности турбулентных пульсаций не обладает, в общем случае, отражательной симметрией относительно преобразования $z \rightarrow -z$. Впервые на важность спиральности локализованных возмущений вихрей для трехмерной гидродинамики турбулизованной жидкости указал Моффат (см. Moffatt, 1969), который обнаружил связанный с ней интегральный инвариант $H \equiv \langle (\mathbf{u} \cdot \text{rot } \mathbf{u}) / 2 \rangle$, характеризующий степень связности вихревых образований в потоке и сохраняющийся вдоль траектории движения любой жидкой частицы невязкой среды. Существование этого дополнительного невязкого инварианта для трехмерной турбулентности сразу же предполагает некоторую степень свободы для энергетического каскадного процесса, поскольку теперь две величины (средняя энергия $E \equiv \langle |\mathbf{u}|^2 / 2 \rangle$ и средняя спиральность H), сохраняющиеся при нелинейных взаимодействиях в инерциальном интервале энергетического спектра, одновременно участвуют в каскадном турбулентном процессе. По аналогии с двумерными течениями несжимаемой невязкой жидкости (когда также существует каскадный перенос двух квадратичных по скоростям интегралов – энергии E и энстрофии $\Omega \equiv \langle (\text{rot } \mathbf{u})^2 / 2 \rangle$), возможен такой режим турбулентного движения, при котором реализуется каскад этих сохраняемых величин к противоположным концам спектра, причем прямой каскад спиральности к мелким масштабам будет сопровождаться обратным каскадом энергии к более крупным масштабам.

Исследование влияния флуктуаций фоновой спиральности на появление в дифференциально-вращающемся диске отрицательной вязкости, а также влияния гидродинамической спиральности на синергетическое структурирование в нем космического вещества содержится в работе (Колесниченко, Маров, 2007). В ней, в частности, показано, что сравнительно длительное затухание турбулентности в диске связано с отсутствием отражательной симметрии (относительно экваториальной плоскости) анизотропного поля турбулентных скоростей. Сформулирована общая концепция возникновения энергоемких мезомасштабных когерентных вихревых структур в термодинамически открытой подсистеме турбулент-

ного хаоса, связанная с реализацией обратного каскада кинетической энергии в зеркально-несимметричной дисковой турбулентности. Дано обоснование сценарию, согласно которому обратный каскад вследствие энерговыделения порождает иерархическую систему уплотнений вещества с фрактальным распределением плотности, инициирующих в конечном счете механизмы триггерного кластерообразования. В свою очередь, образование вихревых сгущений приводит к интенсификации механических и физико-химических взаимодействий между частицами вещества, в результате чего происходит самопроизвольное возникновение и рост пылевых кластеров, стимуляция процессов конденсации и фазовых переходов, процессов массо- и теплообмена между различными областями дисковой гетерогенной среды и существенная модификация спектра колебаний (волн плотности). Показано также, что отрицательная вязкость во вращающейся дисковой системе является проявлением каскадных процессов в спиральной турбулентности, когда осуществляется инверсный перенос энергии от малых вихрей к более крупным.

3. Моделирование термических условий в околосолнечном протопланетном диске

3.1. Постановка задачи и основные уравнения

Как уже отмечалось во введении, эволюцию околосолнечного газопылевого протопланетного диска можно разделить на две стадии, существование которых подтверждается астрономическими наблюдениями: образование диска вокруг формирующейся звезды внутри коллапсирующей протозвездной оболочки и эволюция/диссипации аккреционного диска вокруг сформировавшейся молодой звезды, находящейся на стадии Т Тельца. Если на первой стадии диск формировался внутри непрозрачной аккреционной оболочки, окружавшей протозвезду, то на второй стадии аккреционной оболочки уже нет, в основном она выпала на диск и протозвезду, а ее остаток рассеялся под действием мощного ультрафиолетового излучения и звездного ветра протозвезды. Основными источниками нагрева диска на обеих стадиях являются диссипация турбулентности в диске, излучение центральной (прото)звезды и (на первой стадии) кинетическая энергия вещества, падающего на диск из аккреционной оболочки.

Постановка задачи для двумерной модели.

Исходной при постановке данной модельной задачи, как и рассмотренной в следующем разделе задачи об условиях формирования пылевого субдиска, является сильно упрощенная базовая система уравнений (2.5), (2.8), (2.15), (2.16), (2.20) и (2.21), решение ко-

торой в полном виде, как уже отмечалось, пока невозможно. Это позволило тем не менее существенно уточнить тепловую и динамическую эволюцию системы, начиная от стадии формирования диска совместно с Солнцем до образования допланетных пылевых сгущений.

При построении двумерной модели внутреннего строения вязкого протопланетного диска рассчитываются распределение температуры T , плотности ρ и давления P по радиальной координате r , перпендикулярной к оси вращения диска (то есть на различном расстоянии от Солнца в средней плоскости диска), а также по вертикальной координате z – расстоянию от средней плоскости диска. Исходная система уравнений, описывающая радиальное движение газопылевого вещества в осесимметричном диске, состоит из уравнений для массы и углового момента – уравнения неразрывности и азимутальной компоненты уравнения Навье–Стокса, осредненных по толщине диска и записанных в цилиндрической системе координат r - z :

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\Sigma r V_r) = \dot{\Sigma}_a, \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial (j \Sigma)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (j \Sigma r V_r) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\nu \Sigma r^3 \frac{\partial \Omega}{\partial r} \right) + j_a \dot{\Sigma}_a. \quad (3.2)$$

Здесь Ω – кеплеровская угловая скорость

$$\Omega = \left(GM_* / r^3 \right)^{1/2},$$

$j = (GM_* r)^{1/2}$ – удельный угловой момент вещества диска на расстоянии r , а j_a – удельный угловой момент падающего на диск вещества, M_* – масса молодого Солнца, меньшая чем современная масса M_\odot .

Поверхностная плотность Σ (масса, содержащаяся в столбе единичного сечения, ориентированном перпендикулярно экваториальной плоскости диска), связана с объемной плотностью ρ соотношением:

$$\Sigma = \int_{-z_s}^{z_s} \rho dz, \quad (3.3)$$

где интегрирование ведется между двумя излучающими поверхностями диска (см. уравнение (3.12) ниже) с координатами z_s и $(-z_s)$, близкими к координатам динамических поверхностей диска, на которых падающее на диск вещество соприкасается с веществом самого диска (Makalkin et al., 1998). В уравнениях (3.1) и (3.2) используются радиальная скорость вещества V_r и кинематическая турбулентная вязкость ν , осредненные по толщине диска (среднемассовые значения). Поскольку особенности турбулентных движений в диске недостаточно хорошо известны, применение осредненных параметров является оп-

равданным по крайней мере для ранней стадии эволюции, до оседания пыли и образования пылевого слоя в средней плоскости диска.

Имеющиеся расчеты структуры диска для стадии Т Тельца и стадии образования диска (Макалкин, Дорофеева, 1996; Makalkin et al., 1998; Дорофеева, Макалкин, 2004), в том числе и новые расчеты, представленные ниже, подтверждают, что диск является тонким, а именно $h/r \sim 0,1$, где h – эффективная полутолщина диска $h = h(r) = \Sigma / \rho_m \approx c_s / \Omega$; $\rho_m = \rho_{z=0}$. Поэтому можно воспользоваться приближением тонкого диска, из которого следует, что при падении газопылевого вещества на диск из аккреционной оболочки с сохранением удельного углового момента, вещество попадает в область, ограниченную т. н. центробежным радиусом r_C , на котором уравниваются центробежная и гравитационная силы:

$$r_C = \frac{J^2 \tau^3}{k^2 G M^3} \quad (3.4)$$

Здесь J и M – полный угловой момент и масса протозвезды (протосолнца); G – гравитационная постоянная, коэффициент k равен $2/9$ для случая изотермического равновесного состояния сферической протозвезды до начала коллапса (Shu, 1977); $\tau = t / t_{coll}$, где t_{coll} – продолжительность стадии коллапса протозвезды и аккреции вещества на диск из аккреционной оболочки; $t \leq t_{coll}$. В предположении, что протосолнце с массой M в дисковом/протозвездном ветре потеряло массу, значительно меньшую первоначальной массы, имеем $t_{coll} = M / \dot{M} \approx M_\odot / \dot{M}$.

В предположении, что падение вещества происходит на радиальном расстоянии, соответствующем своему угловому моменту, получаем $j_a = j = (GM_* r)^{1/2}$. Можно также предположить, что падающее вещество равномерно распределяется по всему кругу радиуса r_c , что неплохо согласуется с результатами расчетов (Cassen, Summers, 1983). В уравнениях (3.1)–(3.2) $\dot{\Sigma}_a$ – увеличение в единицу времени поверхностной плотности за счет выпадения вещества на диск из аккреционной оболочки. Его можно представить в виде $\dot{\Sigma}_a = \dot{M} / \pi r_c^2$, где \dot{M} – полная масса вещества, падающая в единицу времени из аккреционной оболочки на поверхность протопланетного диска (темп аккреции).

В уравнениях (3.1)–(3.3) и далее плотность ρ , поверхностная плотность Σ , средние значения радиальной скорости (V_r) и кинематической вязкости (ν) относятся к газопылевой смеси газозвеси пылевых частиц, но практически совпадают с параметрами ее газовой составляющей. Это связано с тем, что до оседания пыли к средней плоскости и образования там пылевого слоя массовое содержание пыли в диске f_d , равное протосолнечному содержанию X_d ,

составляло лишь $\sim 10^{-2}$, а ее объемное содержание $s_d = (\rho / \rho_d) f_d$ было $\sim 10^{-9} - 10^{-10}$ в зоне формирования внутренних планет и астероидов ($r = 0,5 - 4$ а. е.). По той же причине близки между собой не только значения ρ и ρ_g , но также P и P_g . В то же время оптические параметры диска (непрозрачность и оптическая толщина), определяются не газовой, а пылевой составляющей вещества, несмотря на малое содержание пыли. При этом близость T , T_g и T_d внутри диска обусловлена именно его непрозрачностью и большой оптической толщиной.

В приближении квазистационарного состояния, имеющего определенные теоретические обоснования, особенно для внутренней части протопланетного диска (Lynden-Bell, Pringle, 1974; Макалкин, Дорофеева, 1995; Canup, Ward, 2002), ищем решение системы уравнений (3.1)–(3.2) в области $r \leq 10$ а. е., положив частные производные по времени равными нулю. При указанных предположениях относительно $\dot{\Sigma}_a$ и j_a темп аккреции на диск \dot{M} оказывается равным темпу аккреции из диска на Солнце, и в результате решение системы (3.1)–(3.2) оказывается близким к полученному ранее в работе (Canup, Ward, 2002), хотя содержит некоторые дополнительные члены (Макалкин, Дорофеева, 2006):

$$\Sigma = \frac{\dot{M}}{3\pi\nu} \frac{\Lambda}{l}, \quad (3.5)$$

где

$$\Lambda = 1 - \frac{1}{5} \left(\frac{r}{r_C} \right)^2 - \left(\frac{R_*}{r} \right)^{1/2} - \frac{4}{5} \left(\frac{r_C}{r_D} \right)^{1/2} + \frac{4}{5} \left(\frac{R_* r_C}{r_D r} \right)^{1/2} + \frac{1}{5} \left(\frac{R_* r}{r_D r_C} \right)^{1/2} \quad \text{при } r \leq r_C; \quad (3.6)$$

$$\Lambda = \frac{4}{5} \left(\frac{r_C}{r} \right)^{1/2} - \left(\frac{R_*}{r} \right)^{1/2} - \frac{4}{5} \left(\frac{r_C}{r_D} \right)^{1/2} + \left(\frac{R_*}{r_D} \right)^{1/2} \quad \text{при } r > r_C; \quad (3.7)$$

$$l = 1 - \left(\frac{R_*}{r_D} \right)^{1/2}. \quad (3.8)$$

В уравнениях (3.6)–(3.8) через r_C , r_D и R_* обозначены центробежный радиус, радиус диска и радиус молодого Солнца. Входящую в уравнения (3.3) и (3.5) кинематическую вязкость ν , усредненную по толщине диска, можно выразить через температуру в его средней плоскости T_m , для чего используем модель α -параметризации вязкости (Shakura, Sunyaev, 1973):

$$\nu = \alpha c_s h \approx \alpha c_s^2 / \Omega \approx \alpha \gamma_g R_g T_m / M_g \Omega. \quad (3.9)$$

Здесь R_g – газовая постоянная, связанная с параметром \mathfrak{R}_g в уравнении (2.21) соотношением

$$R_g / M_g = \mathfrak{R}_g.$$

Заметим, что приближенные соотношения в (3.9) справедливы в однородном диске до оседания пылевых частиц, пока выполняется соотношение $\rho_d / \rho_g \ll 1$ (Колесниченко, Маров, 2006).

Радиус вязкого диска r_D изменяется со временем согласно зависимости:

$$r_D^2 \approx n v_D t, \quad (3.10)$$

где значение $v_D = v(r_D)$ согласно (3.9) зависит не только от $\Omega(r_D)$, но и от $T_m(r_D(t))$. Коэффициент n связан с показателем степени q в случае приближенного радиального распределения температуры $T_m \propto r^{-q}$ соотношением $n = 3(q + 0,5)^2$, причем из моделей протопланетных дисков следует уменьшение q от 1 до 0 по мере увеличения радиуса диска от 10 до 100 а. е. (Макалкин, 2004); соответственно n уменьшается от 6,75 до 0,75, что учитывается нами при расчете модельных параметров диска. Однако из (3.6)–(3.8) видно, что зависимость Λ и l от r_D довольно слабая. Из уравнений (3.5) и (3.9) можно выразить произведение ΣT_m через входные параметры \dot{M} , α , а также радиусы, входящие в выражения (3.6)–(3.8) для Λ и l , связанные соотношением

$$\Sigma T_m = \frac{1}{3\pi} \frac{M_g}{\gamma R_g} \frac{\Lambda \dot{M}}{l \alpha} \Omega.$$

После прекращения аккреции газопылевого вещества на диск из-за исчерпания и/или рассеяния аккреционной оболочки, радиальный перенос массы внутри диска в сторону Солнца продолжается, поскольку не исчезает внутренний источник турбулентной вязкости диска – упомянутые выше дифференциальное вращение и ротационная или магниторотационная неустойчивость. В результате во внутренней части диска ($r \leq 10$ а. е.) устанавливается режим с постоянным полным потоком массы (темпом аккреции) $\dot{M}(r) = \text{const}$ (Lynden-Bell, Pringle, 1974), при котором поверхностная плотность выражается уравнением (3.5) без последней дроби, то есть при $\Lambda/l = 1$ (Макалкин, Дорофеева, 1995).

Изменение \dot{M} со временем на стадии Т Тельца удовлетворительно описывается обратной степенной зависимостью (Lynden-Bell, Pringle, 1974):

$$\dot{M}(t) = \dot{M}_0 (1 + t/t_0)^{-s}, \quad (3.11)$$

ранее использованной нами в расчетах с параметрами $s = 1,25$; $t_0 = 0,09$ млн лет (Макалкин, Дорофеева,

1991; 1996; Дорофеева, Макалкин, 2004). Учет данных наблюдений аккреции из дисков классических звезд Т Тельца (Calvet et al., 2000) приводит к уточненным значениям параметров: $s = 1,5$; $t_0 = 0,18$ млн лет, однако поток не претерпевает заметных изменений: $\dot{M}_0 \approx 12 \times 10^{-7} M_\odot / \text{год}$.

Определение непрозрачности газопылевого диска. Особого внимания заслуживает анализ непрозрачности κ газопылевого диска в зависимости от радиального расстояния и толщины, а также содержания и размеров пылевых частиц на различных этапах эволюции. Протопланетный диск остается непрозрачным для проходящего излучения до тех пор, пока его оптическая толща

$$\tau = \int_{-z_s}^{z_s} \kappa \rho dz \sim \kappa \rho_m z_s > 1.$$

На первой стадии, когда массовая доля твердых частиц относительно мала, а распределение плотности и температуры характерно для околосолнечного протопланетного диска (см., напр., Дорофеева, Макалкин, 2004), диск остается непрозрачным, пока размеры частиц меньше $d \sim 1\text{--}10$ см на расстоянии $r \sim 1\text{--}3$ а. е. На следующей стадии после оседания большей части пыли к средней плоскости и образования там пылевого субдиска получают два обедненных пылевыми частицами толстых внешних слоя с полутолщиной $h_0 \geq 0,99 h$, между которыми заключен тонкий пылевой слой (субдиск) с полутолщиной $h_d \leq 0,01 h$. Субдиск содержит и газ, массовое содержание которого, однако, существенно меньше массового содержания твердого вещества, хотя объемное содержание пыли очень мало даже внутри пылевого слоя ($s_d \leq 10^{-7}$).

Область, в которой рассчитываются термодинамические параметры, ограничена излучающей поверхностью, имеющей вертикальную координату $z_s(r)$, на которой оптическая толща диска близка к единице. С этой поверхности происходит собственное тепловое излучение диска, и вблизи нее поглощается солнечное излучение, падающее на диск. Более точно ее значение в моделях атмосферы аккреционных дисков принимается равным $\tau(z_s) = 2/3$. Оптическая толща на уровне z_s определяется с помощью выражения:

$$\tau = \int_{z_s}^{\infty} \kappa \rho dz = \kappa_s \rho_s z_s \int_1^{\infty} \exp[b_s(1 - \xi^2)] d\xi = \frac{2}{3}, \quad (3.12)$$

$$\text{где } b_s = \frac{1}{2} \frac{M_g}{R_g} \frac{\Omega^2 z_s^2}{T_s}.$$

Здесь κ – осредненная по частоте непрозрачность вещества для теплового излучения диска в приближении Росселанда, по существу определяющая температурные условия в диске; κ_s , ρ_s и T_s – значения κ , ρ и T при $z = z_s$. Необходимая для вычисления $\tau(z_s)$

плотность $\rho(z)$ – убывающая функция, рассчитываемая с помощью уравнения гидростатического равновесия, отвечающего балансу вертикальной компоненты давления и силы тяготения Солнца (статический аналог z -компоненты в уравнении (2.16)):

$$\partial P / \partial z = -\rho \Omega^2 z. \quad (3.13)$$

Уравнение (3.13) решается совместно с уравнением состояния (2.21) в предположении изотермической атмосферы $T(z) = T(z_s)$ при $z > z_s^1$.

Входящие в (3.12) значения $z_s(r)$, $\rho_s(r)$ и $T_s(r)$ являются граничными значениями для моделей внутреннего строения диска, необходимыми для расчета T , ρ и P при $z \leq z_s$. В этой области вещество диска является непрозрачным, поэтому при наличии внутреннего источника нагрева (диссипации турбулентности) область вблизи средней плоскости диска нагревается до существенно более высоких температур, чем поверхность. Температура $T_s = T_s(r)$ на каждой из двух излучающих поверхностей диска ($z = \pm z_s$) определяется из баланса потоков энергии, приходящихся на единицу площади поверхности $z_s(r)$:

$$\sigma_{SB} T_s^4 = F_{vs} + F_{sh} + F_{ar} + \sigma_{SB} T_b^4. \quad (3.14)$$

Как видим, поток теплового излучения уравновешивается четырьмя потоками энергии, подводимыми к поверхности и дающими вклад в нагрев диска. Каждое из этих четырех слагаемых соответствует определенному механизму нагрева. При этом, как и при выводе уравнения (3.4), темп аккреции (полный радиальный поток массы) из аккреционной оболочки на диск считается равным темпу аккреции из диска на Солнце (оба обозначаются как \dot{M}). Это соответствует предположению, что поток массы, уносимый дисковым/звездным ветром \dot{M}_w , мал по сравнению с \dot{M} (то есть $\dot{M}_w \leq 0.1 \dot{M}$) и делает модель внутренне согласованной.

Первое слагаемое соответствует важному механизму нагрева дифференциально вращающегося турбулентного диска изнутри вязкой диссипацией энергии турбулентности, обусловленной касательными напряжениями $w_{r\phi} = \rho v (-r \partial \Omega / \partial r)$. Поток энергии на высоте z_s равен диссипации турбулентной энергии в столбе единичной площади между средней плоскостью и каждой из двух поверхностей диска F_{vs} . Для кейперовского диска с учетом (3.5) имеем:

$$F_{vs} = D_1 = \int_0^{z_s} w_{r\phi} \left(-r \frac{\partial \Omega}{\partial r} \right) dz = \frac{9}{8} v \Sigma \Omega^2 = \frac{3}{8\pi} \frac{\Lambda}{l} \dot{M} \Omega^2. \quad (3.15)$$

¹ На самом деле на высоте z , существенно большей, чем z_s , температура растет с z под воздействием солнечного излучения, однако это несущественно при расчете τ из-за экспоненциального падения $\rho(z)$.

Второй член в правой (3.14) обозначает нагрев диска веществом, падающим на него из аккреционной оболочки:

$$F_{sh} = \frac{G M_* \dot{M}}{4\pi r_C^2 r} e^{-(r/r_C)^2}. \quad (3.16)$$

Обрезающий экспоненциальный множитель учитывает физически разумное сглаживание резкого перехода в модели бесконечно тонкого диска между областью $r < r_C$, на которую падает аккреционный поток вещества $\dot{\Sigma}_a = \dot{M} / \pi r_C^2$, и областью $r > r_C$, в которой $\dot{\Sigma}_a = 0$. Третий член описывает нагрев диска излучением молодого Солнца. Поток солнечного излучения F_{ar} выражается разными формулами на стадии формирования диска и на последующей стадии Т Тельца. На первой стадии диск нагревается излучением, поглощенным и переизлученным в непрозрачной аккреционной оболочке, в которую погружен диск. В свою очередь сама эта оболочка нагревается излучением, испускаемым двумя примерно равными по мощности источниками: излучением из пограничного слоя между протосолнцем и растущим диском и излучением с поверхности самого диска за счет диссипации в нем турбулентности, величина которой пропорциональна аккреционному потоку массы через диск в сторону Солнца. На этой стадии для потока излучения, падающего из непрозрачной аккреционной оболочки и поглощаемого диском F_{ar} , выполняется соотношение $F_{ar} = \sigma_{SB} T_{ae}^4$, где $T_{ae} = T_{ae}(r)$ – температура оболочки вблизи диска. При расчете температуры в аккреционной оболочке обычно используется цилиндрически симметричная модель (Adams, Shu, 1985; Simonelli et al., 1997). Для количественной оценки величины потока F_{ar} мы аппроксимировали результаты, полученные для двумерной модели оболочки (Simonelli et al., 1997; Chick et al., 1996; Chick, Cassen, 1997), с помощью соотношений:

$$T_{ae}(r, \tau) = T_1(\tau) \left(\frac{r}{r_1} \right)^{-0.4}, \quad \text{при } r \leq r_C;$$

$$T_{ae}(r, \tau) = T_c(\tau) \left(\frac{r}{r_C} \right)^{-q} = T_1(\tau) \left(\frac{r_C}{r_1} \right)^{-0.4} \left(\frac{r}{r_C} \right)^{-q}, \quad \text{при } r > r_C, \quad (3.17)$$

где $r_1 \equiv 1$ а. е., τ – безразмерное время, $\tau = t / t_{coll}$, а центробежный радиус r_C зависит от τ согласно уравнению (3.4). Различие в показателе степени в (3.17) для областей $r \leq r_C$ и $r > r_C$ вызвано увеличением плотности аккреционной оболочки в зоне $r \leq r_C$, где концентрируется падающее вещество. Значение показателя степени q согласно упомянутым выше ра-

ботам варьируется в пределах от 0,5 до 0,7. Для расчетов нами было принято значение $q = 0,6$. Оценки показывают, что в то время как $\approx 99\%$ излучения диска идет из зоны с $r < 1$ а. е., почти 90% приходится на область с $r < 0,1$ а. е. В свою очередь, на стадии Т Гельца, после того, как исчезла аккреционная оболочка, поток солнечного излучения падает непосредственно на поверхность диска. Этот поток (F_{ar}) зависит от светимости и радиуса молодого Солнца L_* и R_* , а также высоты и кривизны поверхности диска $z_s(r)$ и dz_s/dr в соответствии с уравнением (Макалкин, Дорофеева, 1995; Дорофеева, Макалкин, 2004):

$$F_{ar} = k_s L_* \frac{\sin(\zeta + \eta)}{8\pi(r^2 + z_s^2)}, \quad (3.18)$$

где угол ζ учитывает влияние конечного размера Солнца R_* на освещенность диска,

$$\zeta = \arctg\left(\frac{4}{3\pi} \frac{R_*}{\sqrt{r^2 + z_s^2}}\right),$$

а угол η показывает влияние на освещенность кривизны поверхности диска,

$$\eta = \arctg\left(\frac{dz_s}{dr}\right) - \arctg\left(\frac{z_s}{r}\right).$$

Коэффициент k_s в (3.18) показывает, какая доля потока солнечного излучения дает вклад в нагрев диска при $z \leq z_s$. Можно принять $k_s \approx 0,5$ (Макалкин, Дорофеева, 1995).

Последний член в уравнении (3.14) учитывает нагрев диска излучением окружающей области межзвездной среды $T_b = 10\text{--}30$ К.

Непрозрачность определяет перераспределение энергии внутри протопланетного диска, поскольку основным механизмом переноса энергии в нем, по видимому, является лучистый перенос. Действительно, до оседания к средней плоскости и образования плотного пылевого слоя (субдиска) пыль, однородно распределенная в газе при массовом содержании всего лишь $\sim 1\%$, мало влияет на распределение плотности, но ее влияние на распределение температуры очень велико, так как вклад пылевых частиц в непрозрачность к газопылевого вещества диска является доминирующим. Благодаря непрозрачности тепло, вырабатываемое при вязкой диссипации турбулентности, может эффективно удерживаться во внутренних слоях диска и значительно повышать температуру в его средней плоскости относительно температуры на поверхности. С другой стороны, высокая непрозрачность не позволяет ионизирующей радиации проникнуть во внутренние слои диска, препят-

ствуя возникновению там магнитно-ротационной неустойчивости, которая некоторыми авторами считается основным механизмом генерации турбулентности в диске (Fleming, Stone, 2003). Если действительно турбулентность внутри диска понижена, это должно ускорять рост и оседание пылевых частиц и в конечном счете образование планетезималей.

Основываясь на результатах изучения непрозрачности газопылевого вещества в аккреционных дисках вокруг молодых звезд с учетом обилия основных химических соединений в пылевых частицах размером $\bar{a} \leq 50$ мкм в широком диапазоне температур от 10 до 1500 К, характерном для таких дисков, была получена зависимость росселандового среднего от температуры (Pollack et al., 1994) для протопланетного диска в виде степенной функции:

$$\kappa = \kappa_0 T^\beta. \quad (3.19)$$

Ниже приведены значения коэффициента κ_0 и показателя степени β для последовательных интервалов температур, в которых доминируют разные соединения: водяной лед, органические соединения, троилит, металлическое железо и силикаты (Макалкин, Дорофеева, 2006):

$$\begin{aligned} \kappa_0 &= 1,6 \times 10^{-4}, \quad \beta = 2,1 \quad \text{при } T < T_w, \\ \kappa_0 &= 0,17, \quad \beta = 0,6 \quad \text{при } T_w < T < 425 \text{ К}, \\ \kappa_0 &= 0,1, \quad \beta = 0,5 \quad \text{при } 425 \text{ К} < T < 680 \text{ К}, \\ \kappa_0 &= 1,9 \times 10^{-2}, \quad \beta = 0,75 \quad \text{при } 680 \text{ К} < T < T_{Si}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Данные о $T_w(P)$ – температурах испарения льда воды и начала испарения силикатов и железа (см. Макалкин, Дорофеева, 1995) – позволяют найти высоту z_w (положение фронта испарения водяного льда).

Заметим, что для внутренней части протопланетного диска, включающей область образования планет земной группы, можно пренебречь влиянием на непрозрачность органических соединений, поскольку, как показывают наши расчеты, подтверждающие более ранние результаты (Ruden, Pollack, 1991; Cassen, 1994; Макалкин, Дорофеева, 1996; Дорофеева, Макалкин, 2004), температуры во внутренней части диска, при $r < r_c \sim 3,5$ а. е. (см. табл. 1) оказываются выше температуры распада наименее летучих органических соединений ≈ 425 К (Pollack et al., 1994). В этих условиях органические соединения, существовавшие в протосолнечном межзвездном веществе, не могут выжить. В дополнение к этому перенос вещества на стадии образования диска ($t < 0,5$ млн лет после начала коллапса) при умеренном угловом моменте $J = 4 \times 10^{52}$ г·см²·с⁻¹ преимущественно направлен от Солнца, без чего невозможно радиальное разрастание диска от r_c до $r_D \gg r_c$ (Макалкин, 2004). Поэтому во внутренней части диска, вероятно, включающей также область образо-

вания Юпитера и, возможно, Сатурна, содержание органических соединений должно быть сильно понижено по сравнению с протосолнечным обилием, что подтверждается десятикратным обеднением углерода в углистых хондритах по сравнению с веществом комет (Lodders, Fegley, 1998). При расчете непрозрачности можно также пренебречь троилитом при $T < 680$ К, поскольку его образование увеличивает непрозрачность на величину $\leq 30\%$, сопоставимую с величиной непрозрачности, вызываемой неопределенностью в форме и структуре частиц, включающей их слоистость и пористость. Поэтому непрозрачность, описываемую последней строчкой в (3.20), мы используем в широком интервале температур от T_w до T_{si} .

Вклад пылевых частиц в непрозрачность вещества. Уменьшение или увеличение концентрации пылевых частиц в той или иной области протопланетного диска при оседании пыли к средней плоскости и ее радиальном дрейфе относительно газа можно учесть, добавив в формулу (3.19) для непрозрачности множитель $\chi = f_d / X_d$. Он равен отношению массового содержания пылевого вещества f_d в рассматриваемой области диска к его протосолнечному содержанию при T - P условиях, характерных для этой области, X_d . В результате получаем

$$\kappa = \chi \kappa_0 T^\beta \quad (3.21)$$

С помощью первого и второго моментов уравнения переноса излучения и уравнения, описывающего вязкую диссипацию, можно получить уравнение, описывающее вертикальное распределение температуры в диске (Макалкин, Дорофеева, 1995):

$$\left(\frac{T}{T_s}\right)^{4-\beta} = 1 + \frac{3}{64}(4-\beta) \frac{D_1}{\sigma_{SB} T_s^4} \kappa_s \Sigma (q_s^2 - q^2), \quad (3.22)$$

где q – вертикальная массовая координата, имеющая смысл доли поверхностной плотности, заключенной между координатами $-z$ и z при $|z| \leq z_s$:

$$q = 2 \int_0^z \rho dz' / \Sigma.$$

При этом множитель $q_s = q(z_s)$ с учетом (3.12), рассчитанный при $\kappa(z) = \kappa_s$, равен $q_s = 1 - 4/(3\kappa_s \Sigma)$. Этот параметр обращается в нуль на таком расстоянии от планеты, где излучающая поверхность опускается до средней плоскости, то есть диск становится оптически тонким, прозрачным для собственного излучения и поэтому уже не может нагреваться изнутри. Непрозрачность κ_s на излучающей поверхности диска z_s рассчитывается по (3.20) при $T = T_s$, то есть $\kappa_s = \chi \kappa_0 T_s^\beta$.

Из уравнений (3.22), (3.5) и (3.9) получаем уравнение для определения температуры в средней плоскости диска T_m :

$$T_m^{5-\beta} - T_s^{4-\beta} T_m = \frac{3}{2^9 \pi^2} \frac{M_g}{\sigma_{SB} R_g \gamma} (4-\beta) \chi \kappa_0 \times \\ \times \frac{\dot{M}^2}{\alpha} \Omega^3 q_s^2 \left(\frac{\Lambda}{l}\right)^2. \quad (3.23)$$

Для расчета температур T_s и T_m на стадии Т Тельца в уравнениях (3.14) и (3.23) следует положить $(\Lambda/l) = 1$. Как видно из (3.23), нагрев вещества в средней плоскости, в отличие от поверхности диска, зависит не только от темпа аккреции \dot{M} , но и от соотношения между \dot{M} , параметром вязкости α и непрозрачностью вещества, поскольку данное уравнение включает в себя комбинацию $\chi \kappa_0 \dot{M}^2 / \alpha$.

На радиальных расстояниях r , где температура конденсации водяного льда $T_w = T_w(P)$ достигается внутри диска (то есть $T_s < T_w < T_m$), температура T_m определяется с помощью уравнения, аналогичного уравнению (3.23), но учитывающего различие значений κ и β при температурах, ниже или выше T_w , как это сделано в работах (Макалкин, Дорофеева, 1996; Дорофеева, Макалкин, 2004). Соответствующее уравнение приобретает вид:

$$T_m^{5-\beta_{si}} - \left[T_w^{4-\beta_{si}} - \frac{\kappa_{0si}(4-\beta_{si})}{\kappa_{0w}(4-\beta_w)} (T_w^{4-\beta_w} - T_s^{4-\beta_w}) \right] T_m = \\ = \frac{3}{2^9 \pi^2} \frac{M_g}{\sigma_{SB} R_g \gamma} \kappa_{0si} (4-\beta_{si}) \frac{\dot{M}^2}{\alpha} \Omega^3 q_s^2 \left(\frac{\Lambda}{l}\right)^2.$$

В случае крупных пылевых частиц с радиусом $d > \lambda_{\max} \approx 100$ мкм непрозрачность κ не зависит от температуры, то есть $\kappa = \kappa_s = \kappa_m = const$. В то же время она зависит от радиусов частиц a , плотности слагающего вещества ρ_s и массового содержания χX_d :

$$\kappa = \frac{3 Q_d \chi X_d}{2 \rho_s d}, \quad (3.24)$$

где фактор эффективности поглощения света $Q_d \leq 1$. В модели крупных твердых частиц уравнение для определения T_m получается из уравнения (3.23) заменой $\chi \kappa_0$ на κ и заданием $\beta = 0$.

В вертикальном направлении между средней плоскостью и излучающей поверхностью диска распределение плотности газа $\rho(z)$ рассчитывается с помощью уравнения гидростатического равновесия (3.12) совместно с уравнением состояния (2.21). Для исключения температуры при расчете $\rho(z)$ внутри непрозрачного диска можно использовать комбинацию адиабатического и изотермического распределений $\rho(T)$. Адиабатическое распределение начинается от средней плоскости, где вещество нагревается за счет диссипации турбулентности, а ближе к поверх-

ности, нагреваемой внешними источниками энергии согласно (3.14), адиабатическое распределение сменяется изотермическим с температурой $T = T_s$. В результате рассчитываются профили $\rho(z)$, $P(z)$ и $T(z)$ от $z = 0$ до z_s . Затем $T(z)$ уточняется с помощью уравнения (3.22) или его аналогов для случая конденсации водяного льда внутри диска (на высоте $0 < z_w < z_s$), либо для случая крупных частиц ($d \gg 20$ мкм).

На стадии образования пылевого слоя (субдиска) распределение параметров во внешних слоях диска, вне пылевого слоя, рассчитывается по формулам (3.1)–(3.23). С учетом тонкости субдиска можно принять, что значение давления на его поверхности практически совпадает с давлением в средней плоскости P_m . В то же время плотность ρ_m у поверхности пылевого слоя в 10–100 раз меньше плотности пылегазовой смеси в его средней плоскости из-за большой концентрации пыли во внутренней зоне субдиска ($\rho_{gm} \ll \rho_{m(d)}$). Что касается температуры, то рассчитанное значение T_m относится только к поверхности пылевого слоя $T_m = T_{s(d)}$, внутри которого температура может быть выше T_m из-за повышенной непрозрачности и дополнительной вязкой диссипации энергии турбулентности внутри него.

Для расчета распределения температуры по толщине пылевого слоя и нахождения максимально-го значения в его средней плоскости $T_{m(d)}$ воспользуемся формулой, аналогичной (3.22). Из нее можно получить выражение для $T_{m(d)}$ в конце эволюции субдиска, когда в нем достигается критическая плотность для гравитационной неустойчивости и начала формирования пылевых сгущений ρ_{cr} . Соответствующая ρ_{cr} критическая поверхностная плотность σ_{cr} :

$$T_{m(d)}^4 = T_{s(d)}^4 + \frac{3}{32} \frac{W \Omega}{\sigma_{SB}} \kappa_{(d)} \sigma_{cr}^2. \quad (3.25)$$

Нижний индекс (d) означает, что данный параметр относится к пылевому слою, $T_{s(d)}$ и $T_{m(d)}$ – температуры на поверхности и в средней плоскости слоя. В качестве входного параметра используется непрозрачность вещества внутри пылевого слоя $\kappa_{(d)}$, отличающаяся от непрозрачности вещества вне слоя.

Поверхностная плотность слоя, находящегося на пределе гравитационной устойчивости, рассчитывается по формуле $\sigma_{cr} = 2\rho_{cr} h_d$, содержащей критическую объемную плотность ρ_{cr} , определяемую соотношением:

$$\rho_{cr} = k_1 M_* / r^3, \quad (3.26)$$

где M_* – масса центральной звезды (молодого Солнца). Коэффициент $k_1 = 0,5–0,62$ (Сафронов, 1969; 1994; Youdin, Shu, 2002; Sekiya, Takeda, 2003). Усло-

вие (3.26) согласуется с критерием гравитационной неустойчивости (Toomre, 1964), записанным не для объемной, а для поверхностной плотности, если в этот критерий подставить среднеквадратическую случайную скорость пылевых частиц V_d из формулы (4.29).

Полутолщина слоя h_d , зависящая от r , определяется сдвиговой турбулентностью и с помощью модели экмановского погранслоя с точностью до множителя порядка единицы выражается формулой (Goldreich, Ward, 1973; Cuzzi et al., 1993):

$$h_d \approx \frac{\Delta V_g}{\Omega \text{Re}^*}, \quad (3.27)$$

где Re^* – критическое значение числа Рейнольдса, которое для условий протопланетного диска оценивается как $\text{Re}^* \approx 50–150$ (Cuzzi et al., 1993; Marov, Kolesnichenko, 2003). Для разности скоростей $\Delta V_g = V_{gd} - V_g$, где V_{gd} – круговая скорость движения газа внутри субдиска, V_g – круговая скорость газа вне субдиска. Для плотного субдиска, в котором $\varepsilon = \tilde{\rho}_d / \rho_g \gg 1$, справедливо приближенное равенство $V_{gd} / V_K \approx 1$, где V_K – кеплеровская круговая скорость. В этом случае выполняется соотношение (Youdin, Shu, 2002):

$$\Delta V_g \approx \Delta V \approx c_i^2 / V_K, \quad (3.28)$$

где $c_i^2 = R_g T_{s(d)} / M_g$ – квадрат изотермической скорости звука в газе на поверхности субдиска ($T_m = T_{s(d)}$).

Произведение $W\Omega$ в (3.25) характеризует удельную диссипацию энергии турбулентности в пылевом слое. С учетом малости объемного содержания пыли даже внутри пылевого слоя ($s_d \leq 10^{-7}$) вглубь него проникает сдвиговая турбулентность, генерируемая на обеих поверхностях слоя и в нем самом, а также глобальная турбулентность, существующая в около-солнечном диске. В уравнении:

$$W = \Delta V^2 + \frac{9}{4} \alpha c_s^2 \quad (3.29)$$

слагаемое ΔV^2 характеризует диссипацию энергии сдвиговой турбулентности внутри пылевого слоя, а слагаемое $\frac{9}{4} \alpha c_s^2$ – диссипацию глобальной, общедисковой турбулентности, если она еще не прекратилась; при этом параметр турбулентной вязкости α определяется соотношением (3.9).

Непрозрачность субдиска $\kappa = \kappa_{(d)}$, входящую в уравнение (3.25), можно записать в виде, аналогичном (3.24), справедливым для достаточно крупных частиц с радиусом $d > 10^{-2}$ см. Последнее неравенство, безусловно, выполняется для частиц в субдиске,

имеющих размеры $d_{(d)} = 1-10$ см. При этом обогащение слоя пылью по отношению к протосолнечной пропорции составляет $\chi = f_d / X_d \approx 10^4$.

3.2. Входные параметры термической модели

Для расчетных моделей околосолнечного диска на стадии его образования вокруг протосолнца прием значение темпа аккреции вещества (полного потока массы) из аккреционной оболочки на диск и через него на Солнце $\dot{M} = 2 \times 10^{-6} M_{\odot}$ /год, как наиболее вероятное с учетом данных об околосолнечных дисках, приведенных в разделе 1.1. Это значение \dot{M} соответствует длительности стадии коллапса протосолнца, включающей в себя и аккрецию вещества на диск из аккреционной оболочки $t_{coll} = M_{\odot} / \dot{M} = 5 \times 10^5$ лет, в 5 раз большее по сравнению с предыдущими расчетами (Дорофеева, Макалкин, 2004). Принимаемое нами значение углового момента $J = 4 \times 10^{52}$ г·см²·с⁻¹ согласуется с данными наблюдений молодых одиночных звезд с дисками и космохимическими ограничениями (разд. 1.1 и 1.24; см. также Cassen, 2001; Макалкин, 2004). Такое значение J приводит, согласно (3.4), к величине центробежного радиуса $r_C \approx 3,6$ а. е.

Принятому значению \dot{M} соответствует на стадии образования диска распределение температуры в оболочке согласно формулам (3.17). Значения изменяющихся со временем параметров для этой стадии представлены в табл. 3.1.

В согласии с теоретическими оценками и данными наблюдений дисков у молодых звезд типа Т Тельца, параметр турбулентной вязкости α (уравнение (3.9)) находится в пределах от 1×10^{-3} до 1×10^{-2} как на стадии образования диска, так и на стадии Т Тельца (Дорофеева, Макалкин, 2004; Макалкин, 2004). Между тем, как показывают расчеты (Макалкин, 2004; Кусков и др., 2007) модели протопланетного диска не удовлетворяют ограничению на поверхностную плотность при значении параметра вязкости $\alpha = 10^{-2}$: в этом случае в области образования Юпитера и Сатурна не хватает массы на аккрецию этих планет. Поэтому при моделировании стадии образования протопланетного диска нами принято значение $\alpha = 3 \times 10^{-3}$, при котором, как видно из табл. 1, диск за 5×10^5 лет увеличивает свой радиус до $r_D = 25$ а. е. Для моделей диска на стадии Т Тельца принято значение $\alpha = 1 \times 10^{-3}$.

Как уже отмечалось в разделе 1.1., модель эволюции диска принципиально зависит от постулируемого значения темпа аккреции из диска на Солнце \dot{M} в начальной стадии Т Тельца. Можно принять $\dot{M} = 5 \times 10^{-7} M_{\odot}$ /год, что согласуется с максимальным значением темпа аккреции из диска на звезду для выборки звезд Т Тельца с дисками, равным

Таблица 3.1

Входные параметры модели структуры протопланетного диска на стадии образования для разных моментов времени

$\tau = t/t_{coll}^*$	Ω_1 (с ⁻¹)	T_1 (К)	r_D (а. е.)	r_C (а. е.)
0,25	$0,951 \times 10^{-7}$	400	10	0,0556
0,50	$1,345 \times 10^{-7}$	470	15	0,4445
0,75	$1,648 \times 10^{-7}$	425	20	1,5000
0,90	$1,805 \times 10^{-7}$	400	22,7	2,5900
1,00	$1,902 \times 10^{-7}$	380	25	3,5600

* — доля от полного времени стадии коллапса, $t_{coll} = 5 \times 10^5$ лет.

$\dot{M} \approx 4 \times 10^{-7} M_{\odot}$ /год (Dullemond et al., 2006), и значением $\dot{M} \sim 1 \times 10^{-6} M_{\odot}$ /год для молодой эруптивной переменной звезды V1647 Ori, имеющей светимость $L_* \sim 9,5 L_{\odot}$, массу $M_* = 0,8 \pm 0,2 M_{\odot}$ и возраст $< 0,5$ млн лет (Aspin et al., 2008). Вспышечная активность этой звезды свидетельствует о том, что она находится на стадии, предшествующей стадии Т Тельца (Calvet et al., 2000), то есть на стадии выпадения аккреционной оболочки на формирующийся диск. Как подчеркивалось в разделе 1.1, из сравнения характеристик объектов спектральных классов I и II следует, что они довольно близки для многих наблюдаемых объектов обоих классов. Это соответствует относительно плавному переходу от стадии эволюции протозвезды с диском, окруженной аккреционной оболочкой, к стадии, когда оболочка почти исчезла, и объект превратился в классическую звезду Т Тельца с диском. Значения темпа аккреции ($\dot{M} \approx 5 \times 10^{-7} M_{\odot}$ /год), светимости и радиуса молодого Солнца ($L_* = 6,2 L_{\odot}$; $R_* = 4,7 R_{\odot}$) в свете современных данных соответствуют переходу Солнца от стадии протозвезды к стадии Т Тельца (Макалкин, Дорофеева, 1995, 1996). В это время процесс аккреции вещества на диск еще не был завершен, и вокруг Солнца существовала остаточная полупрозрачная аккреционная оболочка, однако темп аккреции существенно уменьшился. Согласно расчетам по формуле (3.11) этот этап соответствует моменту времени $t = 0,15$ млн лет от начала стадии Т Тельца (или моменту $t = 0,65$ млн лет от начала коллапса протосолнечного облака).

Из других возможных значений темпа аккреции для расчетов были выбраны $\dot{M} = 5 \times 10^{-8} M_{\odot}$ /год и $\dot{M} = 3 \times 10^{-8} M_{\odot}$ /год. Согласно зависимости (3.11) эти значения отвечают моментам времени $t \approx 1,4$ млн лет (или $t \approx 1,9$ млн лет от начала коллапса) и $t \approx 2$ млн лет (или $t \approx 2,5$ млн лет от начала коллапса) соответственно. Промежуток 0,6 млн лет между этими двумя моментами времени соответствует продолжительности эволюции пылевого слоя до возникновения в нем гра-

витационной неустойчивости, как это будет показано приведенными ниже результатами моделирования.

Темпом аккреции \dot{M} определяется светимость Солнца на стадии его образования и в начале последующей стадии Т Тельца. Аккреционная часть светимости выражается формулой

$$L_{acc} = (\eta GM_* \dot{M}) / R_*,$$

в которой множитель $\eta \sim 0,6-0,8$ учитывает расстояние, с которого вещество из диска падает на звезду (Солнце) из-за наличия между ними промежутка, обусловленного их магнитным взаимодействием (Hueso, Guillot, 2005). На стадии Т Тельца возрастающий вклад в светимость L_* начинают давать реакции термоядерного синтеза; но поскольку светимость складывается из аккреционной и термоядерной составляющих, а темп аккреции падает, полная светимость $L_* = L_{acc} + L_{nuc}$ уменьшается. Для принятых нами в модельных расчетах трех значений темпа аккреции на стадии Т Тельца (5×10^{-7} , 5×10^{-8} и $3 \times 10^{-8} M_\odot/\text{год}$), отвечающих моментам времени 0,5, 1,5 и 2,0 млн лет, были взяты соответственно три пары значений светимости и радиуса молодого Солнца: $L_* \approx 6 L_\odot$, $R_* \approx 4,7 R_\odot$; $L_* \approx 1 L_\odot$, $R_* \approx 2 R_\odot$ и $L_* \approx 1 L_\odot$, $R_* \approx 2 R_\odot$ (Beckwith et al., 1990; Макалкин, Дорофеева, 1995), учитывающие данные наблюдений протозвезд и звезд типа Т Тельца.

Масса молодого Солнца M_* была несколько меньше современной (M_\odot), поскольку на рассматриваемых ранних стадиях продолжалась аккреция вещества из диска. В расчетах были приняты следующие значения M_* : в конце стадии образования диска вокруг протосолнца $M_* = 0,9 M_\odot$; для трех вышеуказанных моментов времени на стадии Т Тельца $M_* = 0,9 M_\odot$; $0,95 M_\odot$ и $0,96 M_\odot$, соответственно. Радиус диска r_d увеличивался на всем протяжении его эволюции за счет вязкой (турбулентной) диффузии газопылевого континуума. Согласно формуле (3.10) он вырос до $r_d \approx 25$ а. е. за 0,5 млн лет, до 40–100 а. е. за 2 млн лет (при $\alpha = (1-3) \times 10^{-3}$) и до 150 а. е. к концу стадии Т Тельца (при $\alpha = 10^{-3}$).

В расчетах подробно учитывалось изменение непрозрачности вещества в процессе эволюции диска в зависимости от температуры, химического состава и размеров пылевых частиц, как это показано выше в разделе 3.1. С учетом результатов этого анализа, подкрепляемого недавними данными наблюдений (Natta et al., 2007), можно принять, что на начальной стадии частицы имеют средние размеры 0,1–1 мкм (то есть непрозрачность сильно зависит от температуры и состава частиц), а на стадии Т Тельца значительная доля частиц вырастает, по видимому, до размеров 0,1–1 мм, и в дальнейшем при

формировании плотного пылевого слоя в средней плоскости диска размеры частиц достигают 1–10 см (Макалкин, Зиглина, 2004). Учитываемое в расчетах непрозрачности протосолнечное содержание пылевого вещества при $T-P$ условиях, характерных для области формирования планет земной группы, составляет $X_d \approx 0,0049-0,0045$, что соответствует силикатно-железному составу пылевых частиц: силикаты, окислы, Fe (металл) и FeS. В то же время в области формирования Юпитера и Сатурна при температурах ниже 150 К в состав пылевых частиц, помимо породообразующих соединений, входят льды, поэтому X_d находится в интервале 0,015–0,019 (Lodders, 2003; Anders, Grevesse, 1989). В расчетах приняты значения плотности пыли $\rho_d = \rho_{d1} = 2,5 \text{ г/см}^3$ во внутренней области, при температуре выше конденсации водяного льда T_w , и $\rho_d = \rho_{d2} = 0,9$ при $T < T_w$, учитывающие пористость вещества.

3.3. Результаты расчетов и их обсуждение

Система уравнений, построенная на основании (3.1–3.2), уравнения для расчета вертикальной структуры диска и дополнительные соотношения, образующие комплекс уравнений (3.3–3.29), при входных параметрах модели, приведенных в разделе 3.2, решались численно. Ниже представлены результаты компьютерного моделирования структуры и ранней эволюции околосолнечного протопланетного диска, исходя из достаточно полной постановка задачи с учетом астрономических и космохимических ограничений, отвечающих современным представлениям об околозвездных дисках. Модели нескольких последовательных этапов эволюции охватывают стадию образования диска вокруг протосолнца и последующую эволюцию вязкого диска вокруг молодого Солнца, проходящего стадию Т Тельца, вплоть до начала образования допланетных пылевых сгущений в плотном пылевом слое. В результате расчетов получены распределения термодинамических параметров ($T-\rho-P$) в зависимости от $r-z$ координат, что позволило исследовать тепловую эволюцию диска. Это имеет принципиальное значение при анализе его структуры и процессов конденсации на различных радиальных расстояниях от Солнца с выделением соответствующих минеральных фракций, входящих в состав первичных пылевых кластеров и планетезималей, из которых в дальнейшем формируются планеты.

Существенно подчеркнуть, что, поскольку диск непрозрачен и при этом нагревается не только снаружи (солнечным излучением и падением на диск вещества из аккреционной оболочки), но и изнутри (диссипацией энергии турбулентности), то температура в средней плоскости (T_m) намного выше температуры на его излучающей поверхности (T_s). Особенно это различие велико после рассеяния аккрецион-

ной оболочки, когда нагрев диска снаружи уменьшается. Рассчитанные радиальные распределения температур T_m и T_s для трех моментов эволюции показаны на рис. 3.1. Плато на двух верхних кривых соответствует температурам конденсации магнезиальных силикатов и железа, которые при барических условиях протопланетного диска близки друг к другу, поэтому в наших расчетах в качестве единой температуры конденсации принята максимальная из таковых для форстерита, энстатита и железа. Она обозначается как $T_{si} = T_{si}(P)$ и при уменьшении давления с удалением от Солнца падает от $T_{si} \geq 1600$ К вблизи $r = 0,1$ а. е. до $T_{si} \leq 1400$ К на 1,4. а. е. Выше этого уровня температура не повышается из-за того, что при частичном испарении этих компонент непрозрачность вещества диска резко падает, и диск становится прозрачным для излучения, переносящего тепло, выделившееся в недрах диска при диссипации энергии турбулентности. В результате резкого увеличения потока излучения из недр происходит реконденсация испарившегося вещества, что поддерживает температуру на уровне T_{si} , проявляясь в виде плато на двух верхних кривых, обозначающих температуру T_m .

Из рис. 3.1 видно, что когда температура становится равной температуре конденсации водяного льда $T_w(P)$, которая при барических условиях в диске находится в интервале $T_w \sim 130\text{--}180$ К (меньшее значение соответствует поверхности, а большее – средней плоскости диска), происходит изменение наклона функции $T_m(r)$ и образование «ступени» в $T_s(r)$. Оба этих эффекта связаны со скачкообразным изменением температурной зависимости непрозрачности при конденсации водяного льда. На поверхности диска скачок непрозрачности приводит к скачку высоты оптической поверхности диска, но образующийся на поверхности уступ «срезается» прямо падающим на него солнечным излучением. В результате на поверхности образуется протяженная область частичной конденсации водяного льда с $T_s(r) = T_w$ с увеличивающейся высотой поверхности $z_s(r)$ до полной конденсации H_2O , после чего z_s перестает расти, поверхность оказывается в тени, и T_s падает.

Из рис. 3.1. также следует, что различие температуры в средней плоскости и на поверхности диска в области образования планет земной группы ($r \approx 0,5\text{--}2$ а. е.) велико. От максимального значения $T_m/T_s > 6$, достигаемого после завершения стадии образования диска, оно затем уменьшается до ~ 4 на стадии $t = 2$ млн лет. Значительно больше различие давлений (не показанное на рисунке): в той же области $P_m \sim 10^{-4}\text{--}10^{-5}$ бар в период $t = 0,6\text{--}2$ млн лет, тогда как $P_s \sim 10^{-7}$ бар.

Результаты модельных расчетов, приведенных на рис. 3.1, получены в предположении малости пылевых частиц ($d \ll 100$ мкм). В этом случае важна зависимость непрозрачности от температуры. Такие мелкие частицы, хотя и более крупные, чем межзвезд-

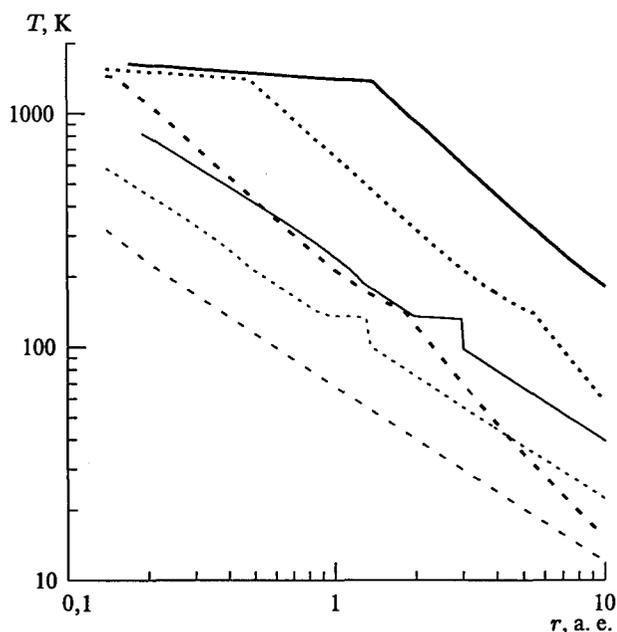


Рис. 3.1. Радиальное распределение температуры в средней плоскости протопланетного диска T_m (толстые кривые) и температуры на излучающей поверхности диска T_s (тонкие кривые) для трех значений темпа аккреции (полного потока массы) из диска на Солнце \dot{M} и соответствующих им трех значений возраста диска. Сплошные кривые соответствуют потоку $\dot{M} \approx 5 \times 10^{-7} M_\odot/\text{год}$ и возрасту $t \approx 0,65$ млн лет (от начала коллапса), пунктирные кривые – $\dot{M} \approx 5 \times 10^{-8} M_\odot/\text{год}$, $t \approx 1,9$ млн лет, штриховые кривые – $\dot{M} \approx 4 \times 10^{-9} M_\odot/\text{год}$, $t \approx 8,5$ млн лет

ные, присутствуют в подавляющем большинстве наблюдаемых дисков, окружающих молодые звезды типа Т Тельца, имеющие массу, близкую к солнечной или несколько меньшую, и дисков вокруг более массивных звезд типа Ae Хербига с массой $2\text{--}3 M_\odot$ (Natta et al., 2007). В то же время эти наблюдения свидетельствуют о наличии гораздо более крупных частиц с размером $\sim 0,1\text{--}1$ см во многих из наблюдаемых дисков и о концентрации крупных частиц к средней плоскости. Очевидно, именно в таких дисках могут образовываться планетные системы, так как рост и оседание пылевых частиц является необходимым условием начала процесса образования планетезималей. В связи с этим следует заметить, что штриховые кривые на рис. 3.1 едва ли правильно отражают термические условия в диске, поскольку они соответствуют модели, в которой диск с возрастом 8,5 млн лет сохраняет протосолнечное обилие мелких частиц, притом однородно распределенных в газе, не осевших к средней плоскости. Отнесение начала процесса планетообразования на столь поздний момент в эволюции газопылевого диска не согласуется с химическим составом планет, так как температура диска на этой стадии слишком низка (T_m опускается до температуры конденсации водяного льда на расстоянии $r \sim 1,6$ а. е.). Кроме того, мо-

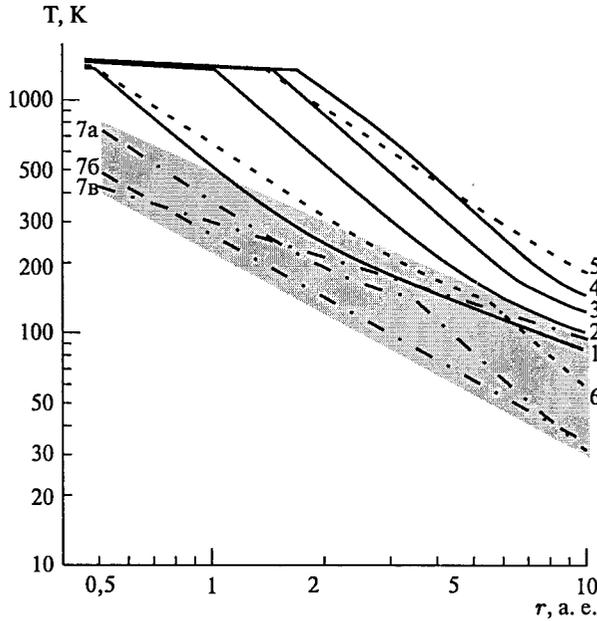


Рис. 3.2. Эволюция радиального распределения температуры вблизи средней плоскости протопланетного диска. Сплошные кривые 1–4 соответствуют моментам времени на стадии образования диска (в млн лет от начала коллапса протосолнечной туманности): $t = 0,125$ (кр. 1), $t = 0,25$ (кр. 2), $t = 0,375$ (кр. 3), $t = 0,45$ (кр. 4). Штриховые кривые (5, 6) соответствуют последующей стадии вязкой эволюции диска вокруг Солнца на стадии Т Тельца: $t = 0,65$ (кр. 5), $t = 1,9$ (кр. 6). Штрих-пунктирные кривые 7а–7в относятся к последующей стадии эволюции диска после оседания пылевых частиц и уплотнения пылевого слоя (субдиска) в средней плоскости диска. Все три кривые относятся к моменту $t = 2,5$ млн лет и показывают температуру на поверхности субдиска. Отличия между 7а–7в связаны с различием в распространенности и свойствах пылевых частиц в диске над субдиском (подробности в тексте). Серым фоном показана область возможных температур в диске на стадии образования допланетных пылевых сгущений

дели образования Юпитера и Сатурна требуют большей массы (соответственно, большей поверхностной плотности) твердого вещества, чем в модели, показанной штриховыми кривыми, и времени более 3 млн лет (в дополнение к 8 млн лет возраста диска) для образования ядра с массой $\leq 10 M_{\oplus}$ (Hubickyj et al., 2005). Результаты, показанные на рис. 3.1 сплошной и пунктирной линиями, лучше согласуются с характерными временами эволюции пылевой компоненты (Дорофеева, Макалкин, 2004). Кроме того, они не противоречат космохимическим ограничениям, изложенным в разделе 1.2 (рис. 1.1).

Для космохимических приложений наибольшую важность имеют значения параметров вблизи средней плоскости диска, в которой температура, плотность и давление достигают максимальных значений T_m , ρ_m и P_m , в результате чего здесь с наибольшей скоростью идут химические реакции. При наличии глобальной турбулентности в диске проис-

ходит быстрое перемешивание вещества между средней плоскостью и поверхностью диска. При параметре турбулентной вязкости $\alpha = 10^{-3}$ характерная скорость и масштаб турбулентности (скорость и размер наибольшего вихря) составляют

$$V_t \sim \sqrt{\alpha} c_s \sim 50 \text{ м/с}; l_t \sim \sqrt{\alpha} h \sim 0.03 h \sim 3 \times 10^{10} \text{ см}$$

в области образования планет земной группы. При размерах частиц $d < 10$ см скорость их оседания к средней плоскости (в спокойном газе) под действием солнечной гравитации и при торможении в газе V_z меньше, чем V_t . С учетом (3.9) для параметров диска при $r = 1$ а. е. время диффузионного перемешивания газа и содержащихся в нем частиц на расстояние $z_s \sim 2h$ составляет $t_d \sim z_s^2 / \nu \sim 10^3$ лет. Следовательно, турбулентное перемешивание по толщине диска происходит быстро по сравнению характерным временем изменения температуры и других параметров диска $t \sim 10^5$ лет (см. рис. 3.2 и 3.3). С учетом экспоненциальной зависимости скоростей химических реакций от температуры, из полученных оценок следует, что в турбулентном протопланетном диске химические процессы идут практически при тех же T - P условиях, которые характерны для средней плоскости. Минеральный состав допланетных пылевых частиц зависит от степени протекания реакций в системе газ – твердое и потому определяется численными значениями T_m и P_m .

Если оседание пыли к средней плоскости диска происходило после затухания глобальной турбулентности, то химический состав частиц определялся соотношением скоростей реакций и скорости оседания, которая, в свою очередь, зависит от скорости роста (коагуляции) пылевых частиц. Однако и в этом случае определяющую роль имеют T - P условия вблизи средней плоскости диска. Это связано с тем, что основная часть вещества находится в условиях, близких к существующим в средней плоскости диска. Так, в слое, охватывающем среднюю плоскость и имеющем толщину $2h = \Sigma / \rho_m$ (толщина однородного диска), находится 75–80 % процентов вещества (Дорофеева, Макалкин, 2004). Температура на расстоянии от средней плоскости $z = h$ согласно модельным расчетам всего лишь на 20 % меньше, чем T_m (на том же радиальном расстоянии r) на стадии образования диска, когда он сильнее нагревается извне, и на 30 % меньше T_m на стадии Т Тельца. Значения плотности и давления на высоте h меньше, чем в средней плоскости в 1,6 и 2 раза соответственно.

Результаты расчетов температуры и давления в средней плоскости протопланетного диска за период от начала формирования до образования в нем допланетных пылевых сгущений представлены на рис. 3.2 и 3.3. Как видим, на стадии образования температура и давление растут по мере увеличения массы диска (кр. 1–4). При этом к концу стадии образования температура конденсации магнезиальных силикатов и

железа $T_{si}(P) > \sim 1350$ К достигается в области, доходящей почти до $r = 2$ а. е. (плато на рис. 3.2). После окончания аккреции начинается процесс вязкой эволюции, когда в отсутствии притока вещества масса диска начинает уменьшаться из-за перетекания вещества из диска на Солнце. Кроме перераспределения массы, на температуру в диске влияет уменьшение нагрева внутренней части диска из-за исчезновения аккреционной оболочки, которая дополнительно нагревала диск рассеянным в ней солнечным излучением. Под воздействием всей упомянутой совокупности факторов температуры ближе к Солнцу начинают падать, тогда как дальше от Солнца в течение некоторого времени происходит увеличение температуры (ср. кр. 4 и 5 на рис. 3.2). В результате на расстоянии $r = 1$ а. е. температура достигает температуры конденсации силикатов и железа T_{si} через $t \approx 0,35$ млн лет от начала коллапса и до $\approx 0,8$ млн лет остается на уровне T_{si} (с частичным испарением магнезиальных силикатов и железа), после чего начинает понижаться и к моменту времени $t = 1,9$ млн лет (кр. 6 на рис. 3.2) на 1 а. е. падает до 700 К. При этом в течение первых 0,5 млн лет эволюции диска, на стадии его образования, происходит радиальный перенос вещества из зоны частичного испарения Mg-силикатов и железа в более удаленную от Солнца область диска, о чем свидетельствуют находки кристаллических Mg-силикатов в веществе комет (см. разд. 1.2). На следующей стадии эволюции направление переноса вещества во всей рассматриваемой области $r < 10$ а. е. изменяется на противоположное, то есть к центру диска.

Результаты моделирования дают также основание считать, что в околосолнечном протопланетном диске с возрастом 1,5–2,5 млн лет произошло понижение температуры до уровня начала конденсации водяного льда ($T = T_w$) (при барических условиях, отвечающих $T_w \sim 140$ К) на расстояниях $r \approx 3$ –5 а. е. и конденсации Mg-силикатов и железа ($T = T_{si}$) на $r \approx 0,3$ –0,5 а. е. Эти расстояния совпадают с внутренними границами зон образования планет-гигантов и планет земной группы. Возможно, эти совпадения не случайны: в данный период времени частицы могли вырасти до размеров ≥ 1 см, что, с одной стороны, привело бы к замедлению (ингибированию) химических реакций между газом и пылевыми частицами, оказывая влияние на их химический состав. С другой стороны, в этот период, вероятно, произошло ускорение оседания пылевых частиц к средней плоскости диска и началось образование там пылевого слоя (субдиска), последующая эволюция которого за 0,1 млн лет привела к образованию пылевых сгущений (см. разд. 4).

Начало планетообразования можно отнести и к более раннему периоду эволюции диска, если предположить меньшее характерное время эволюции, которое соответствует большему значению показателя степени s в формуле (3.11) по сравнению с полученным

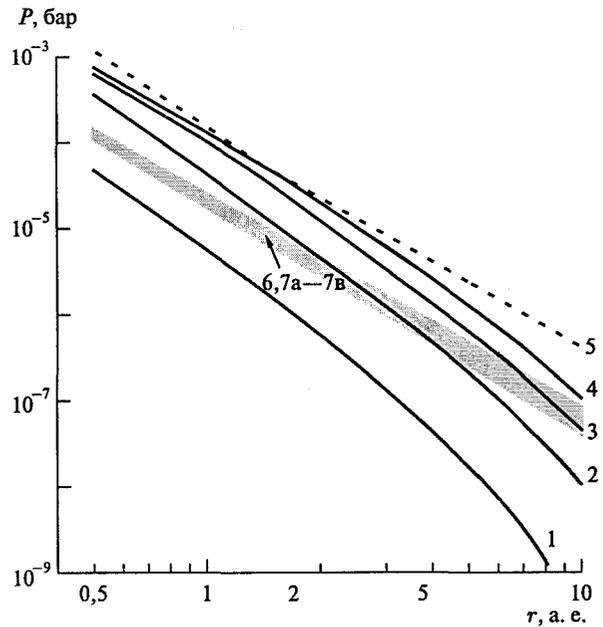


Рис. 3.3. Эволюция радиального распределения давления вблизи средней плоскости протопланетного диска. Номера и обозначения кривых (сплошные, штриховые и штрих-пунктирные) такие же, как на рис. 1. Из-за очень близкого расположения и пересечения кривых 6, 7а, 7б и 7в, вместо них серым цветом показана полоса, в которой лежат все четыре кривые

из интерпретации наблюдений (Calvet et al., 2000). В этом случае раньше достигаются температурные условия, согласующиеся с химическим составом планет. Другая возможность получить более раннее начало процесса образования планет заключается в возможности радиальной миграции растущих Юпитера и Сатурна к центру диска (Alibert et al., 2005). Если Юпитер образовался дальше от Солнца на несколько астрономических единиц, то настолько же дальше должна была быть и внутренняя граница зоны его образования, совпадающая с фронтом конденсации водяного льда. В соответствии с (3.11) это приводит к времени образования пылевого слоя и пылевых сгущений $t \geq 1$ млн лет от начала образования Солнечной системы (начала коллапса протосолнечного облака).

Как уже отмечалось, наблюдения газопылевых дисков у молодых звезд солнечного типа подтверждают, что у многих из них за время существования (несколько млн лет) происходит рост пылевых частиц от межзвездных субмикронных размеров до $\sim 0,1$ –1 см и концентрация крупных частиц в средней плоскости диска. В то же время наблюдения дисков не позволяют определить время, когда происходит рост частиц и их оседание к средней плоскости. Построение моделей околосолнечного протопланетного диска и учет упомянутых выше ограничений на температуру, основанных на данных о химическом составе планет, позволяют оценить время, за которое произошло оседание пыли и образование пылевых сгущений: $t = 1$ –2,5 млн лет от начала образования Солнечной системы.

Кривые 7а–7в на рис. 3.2 и 3.3 показывают распределение температуры и давления в моделях протопланетного диска, обедненного пылью по сравнению с протосолнечным содержанием (при той же температуре). Предполагается, что обеднение диска пылью произошло из-за ее оседания в тонкий субдиск в средней плоскости. Модели рассчитаны с аккреционным потоком массы на Солнце $\dot{M} = 3 \times 10^{-8} M_{\odot}/\text{год}$, который соответствует моменту эволюции $t = 2,5$ млн лет и хорошо согласуется с наблюдениями звезд типа Т Тельца. Кривая 7а соответствует непрозрачности, зависящей от температуры, что характерно для дисков, которые содержат мелкие пылевые частицы. В модели 7а принято содержание пыли в пять раз меньше космического, то есть массовая доля пыли составляет $X_d \approx 0,001$ на расстоянии орбиты Земли (предполагается, что остальная часть пыли находится в пылевом слое). В модели 7б предполагается, что пылевые частицы в диске (не осевшие в пылевой слой) на рассматриваемой стадии выросли до достаточно больших размеров ($d \geq 10^{-2}$ см). В этом случае непрозрачность не зависит от температуры, и принятая величина $\kappa = 0,2$ соответствует лишь умеренному (примерно в 2 раза) обеднению диска пылью по сравнению с космическим содержанием. Наконец, модель 7в соответствует прозрачному диску, то есть все твердые частицы опустились в субдиск. Для этой модели выполняются зависимости:

$$T_{s(d)} \approx T_m = 300(r/1 \text{ а. е.})^{-0,5} \text{ К}$$

$$\text{и } P_{s(d)} \approx P_m = 2,3(r/1 \text{ а. е.})^{-2,75} \text{ бар.}$$

Радиальные распределения температуры и давления в средней плоскости диска, рассчитанные без учета субдиска (T_m и P_m), для моделей 7а–7в практически совпадают с этими параметрами на поверхности субдиска ($T_{s(d)}$ и $P_{s(d)}$) по причине его тонкости ($h_d < 10^{-2} h$).

Как видно из рис. 3.2 и 3.3, все три модели (7а–7в), описывающие условия в диске, из которого пылевые частицы частично или полностью осели в субдиск, дают довольно близкие значения температур и давлений, но отличаются зависимостью этих параметров от радиальной координаты. В модели 7б зависимость T_m соответствует показателю $q = 0,9$ в степенном распределении температуры $T = T_1(r/1 \text{ а. е.})^{-q}$. При этом, чтобы удовлетворить уравнениям (3.5) и (3.9), в распределении поверхностной плотности газа в диске $\Sigma \approx \Sigma_g = \Sigma_1(r/1 \text{ а. е.})^{-p}$ необходимо положить показатель степени равным $p = 0,6$. Однако, как следует из результатов моделирования динамической эволюции субдиска, при такой комбинации p и q в диске достижение субдиском гравитационной неустойчивости затруднено. Поэтому более пред-

почтительными являются модели 7а и 7в. Первая из них (7а) предполагает, что после оседания крупных частиц в субдиск в диске остается значительная доля мелких частиц, а другая модель (7в) предполагает, что пылевых частиц в диске совсем не осталось, поскольку к этому времени практически все пылевые частицы успели вырасти до крупных размеров и опуститься в субдиск.

Из рис. 3.2 также следует, что на расстоянии $r = 1$ а. е. температура незадолго перед оседанием пыли $T_m \approx 700\text{--}500$ К, а после ее оседания, на стадии образования пылевых сгущений в диске (на поверхности субдиска) она составляет $T_m \approx 500\text{--}250$ К. Отметим, что существование пылевого слоя практически не влияет на давление газа в средней плоскости из-за очень низкого объемного содержания пылевого вещества (s), в то время как для температуры ситуация иная.

На рис. 3.4 показаны результаты проведенных нами расчетов температуры внутри субдиска с граничными температурами $T_{s(d)}$ для модели 7в. Они свидетельствуют о том, что радиус частиц сильно влияет на температуру, поскольку, согласно (3.24), для крупных частиц непрозрачность обратно пропорциональна их радиусу. Как следует из (3.25), помимо непрозрачности, нагрев зависит от мощности источника. Таких источников два. Первый находится в самом субдиске: это диссипация турбулентности, порождаемой сдвиговыми касательными напряжениями из-за вертикального изменения орбитальной скорости ($S = \rho_g v \, dV_g / dz \sim \rho_g v \, \Delta V_g / h_d$). Этот источник присутствует всегда, когда образуется субдиск. Второй источник – это диссипация глобальной турбулентности с известной α -параметризацией вязкости согласно (3.9). Она не связана с существованием пылевого слоя, а вызвана дифференциальным вращением диска по r ($S \sim \rho_g v r \, \partial \Omega / \partial r$). Остается, однако, неясным, действовал ли данный источник во всем диске в течение всего времени его эволюции или же был локализован и ограничен во времени. В пользу универсальности этого источника свидетельствует тот факт, что многие диски вокруг молодых звезд являются аккреционными и, следовательно, вязкими. Между тем наблюдается довольно много «пассивных» околозвездных дисков, в которых аккреция на звезду очень мала или вообще ее нет. В частности, ряд авторов считает, что на стадии оседания пыли и эволюции субдиска глобальная турбулентность является слабой или отсутствует (Youdin, Chiang, 2004; Weidenschilling, 2006). Поэтому расчет нагрева пылевого слоя был проведен как с учетом глобальной турбулентности с параметром вязкости $\alpha = 10^{-3}$ в уравнении (3.28) (модели 1–5 на рис. 3.4), так и без нее, то есть при $\alpha = 0$ (модели 6–10 на рис. 3.4).

Из проведенных расчетов следует, что вклад глобальной турбулентности в нагрев диска значите-

лен, но и без нее эффект не мал, если частицы имеют диаметр $d \leq 1$ см, причем температура в субдиске тем выше, чем мельче частицы. Нагрев субдиска увеличивается к концу его эволюции и максимален на стадии его распада на сгущения. Следует отметить, что оседание частиц с $d \leq 1$ см в субдиск при наличии глобальной турбулентности представляется недостаточно обоснованным, поэтому более вероятен умеренный нагрев, который в соответствии с рис. 3.4 дает $T_{m(d)} \leq 500$ К. В то же время из сравнения лучистого и турбулентного потоков энергии (Макалкин, Дорофеева, 1995) получается, что эти потоки сопоставимы при размере частиц $d \approx 0,5$ см. Для частиц меньших размеров нужно учитывать пониженные температуры за счет турбулентного выноса тепла, не включенного в данные расчеты.

Из рис. 3.4 видно также, что внутренний нагрев пылевого слоя не мал только в области образования Меркурия, Венеры и Земли. Он становится незначительным в области образования Марса и отсутствует в областях образования Юпитера и Сатурна. В двух последних областях нагрев пылевого слоя определяется исключительно внешними по отношению к этому слою источниками: солнечным излучением и диссипацией энергии глобальной турбулентности, если такая турбулентность еще сохранилась, а температуры в субдиске определяются температурами в диске, показанными на рис. 3.2.

Подведем основные итоги. Прежде всего, разработанная усовершенствованная методика позволила рассчитать радиальное распределение температуры и давления в околосолнечном протопланетном диске на последовательных этапах его эволюции, включая период образования и эволюции пылевого слоя (субдиска) в средней плоскости диска. Совокупность теоретических и численных моделей позволила оценить общую картину изменения температурных условий в протопланетном диске в процессе его эволюции: вначале происходило постепенное охлаждение газа и пыли, затем по мере оседания пылевых частиц и уплотнения пылевого слоя в процессе образования пылевых сгущений могло происходить нагревание субдиска при условии, что частицы были достаточно мелкими. В конце первой стадии эволюции протопланетного диска в нем достигались максимальные значения температуры, давления и плотности, которые во многом определили состав планетных тел, образование которых происходило на второй стадии. В области образования Земли (на $r \approx 1$ а. е.) температура в средней плоскости диска (после образования субдиска) постепенно снижалась от температуры конденсации магнезиальных силикатов и железа (≥ 1400 К) до 700–500 К. В последующий период из-за оседания пыли температура в диске (над субдиском) продолжала понижаться, но могла и несколько повыситься внутри субдиска при его сжатии до образования пылевых сгущений.

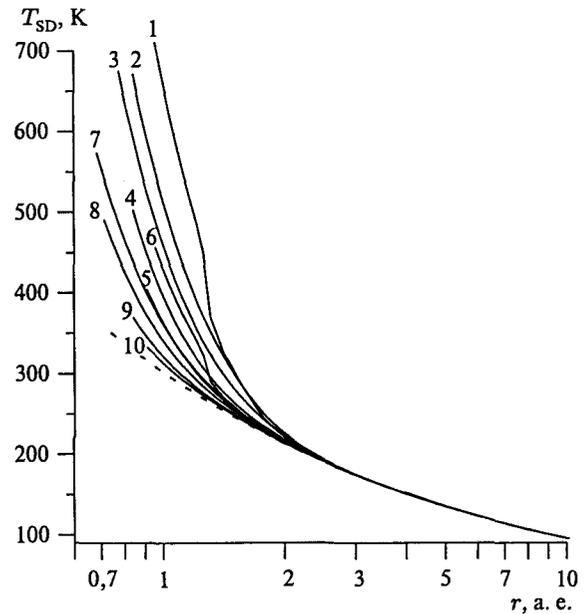


Рис. 3.4. Температуры в средней плоскости субдиска $T_{m(d)}$ на стадии его распада на пылевые сгущения при различных значениях радиуса составляющих его частиц. Рассмотрены случаи, когда существует глобальная турбулентность в диске (кр. 1–5) и когда она отсутствует (кр. 6–10). Номера кривых соответствуют радиусам частиц: $d = 0,25$ см (кр. 1 и 6), $d = 0,5$ см (кр. 2 и 7), $d = 1$ см (кр. 3 и 8), $d = 2,5$ см (кр. 4 и 9), $d = 5$ см (кр. 5 и 10). Штриховая кривая — температура на поверхности субдиска

Как следует из рассчитанных моделей, вероятные температуры протовещества Земли на этой стадии находились в интервале между 300 и 500 К.

Таким образом, в период времени, начинающийся с образования протопланетного диска и охватывающий стадию формирования и ранней эволюции пылевых сгущений, температура допланетного вещества в области образования Венеры и Земли не опускалась ниже 300 К. Следовательно, в указанной области не могло образоваться протовещество углистых хондритов типа CI, в котором преобладают гидросиликаты. Действительно, поскольку температура в этой зоне протопланетного диска была выше температуры конденсации льда H_2O , твердые частицы и тела не могли аккумулировать воду. В результате этого подавляющая доля протовещества Земли и Венеры имела восстановленный состав. Образование гидросиликатов в реакциях газ – твердое не могло идти из-за низкого парциального давления водяного пара в протопланетном диске, имеющем протосолнечный (близкий к солнечному) состав. Поэтому твердая фаза не могла содержать воду или водосодержащие соединения, подобные тем, которые наблюдаются в углистых хондритах.

Заметим, что органические соединения при охлаждении горячего протопланетного диска тоже практически не образуется (Lodders, 2003), а перенос содержащих органику частиц из холодной периферийной области протопланетного диска в более теплую

область формирования Земли и Венеры приводит к разрушению таких соединений. Даже в углистых хондритах их содержится лишь около 3 % по массе, тогда как в кометах – их доля на порядок больше.

При дальнейшей эволюции пылевых сгущений (сжатию, столкновениях) понижение температуры маловероятно. Таким образом, согласно нашей модели, протовещество Земли в целом (или в своей подавляющей части) не может быть веществом типа углистых хондритов CI, богатых летучими. В этом наша модель отличается от модели (Галимов и др., 2005), в которой предполагается такое же содержание летучих в допланетном веществе, как в CI хондритах. Следует подчеркнуть, что температурный интервал 300–800 К на 1 а. е. в начале стадии аккумуляции Земли получен нами в данной работе, исходя из иных предположений, чем использованные в работе (Кусков и др., 2007) ограничения на температуру в области образования Юпитера и Сатурна, что повышает степень надежности данной оценки.

Дополнительно можно отметить, что верхняя граница интервала (700–800 К) могла достигаться в случае, если образование пылевого субдиска и пылевых сгущений происходило не через 2–2,5 млн лет после начала образования Солнечной системы, а через ~ 1 млн лет. Это также может иметь важные космохимические следствия, в частности, для корректной оценки степени дефицита летучих и умеренно летучих компонентов в первичном веществе планет. Заметим также, что при наличии данных о величине турбулентной вязкости можно с помощью соотношений (3.9) и (3.10) оценить максимальное радиальное расстояние, на которое путем турбулентного переноса удаляется вещество, прежде всего, кристаллические силикаты, образовавшиеся во внутренней горячей области диска (до $r \sim 25\text{--}100$ а. е. за первые 1–2,5 млн лет до начала образования пылевого субдиска, в который оседают частицы после увеличения их размеров), после чего движение частиц в субдиске направлено к Солнцу. Подробнее об этом говорится в следующем разделе.

4. Моделирование динамической эволюции и гравитационной неустойчивости пылевого субдиска. Оценка масс пылевых сгущений

4.1. Динамическая эволюция субдиска до образования пылевых сгущений

Ключевым пунктом проблемы образования планет в настоящее время является физический механизм, позволивший пылевым частицам в протопланетных дисках объединиться с образованием планетезималей и планет.

Согласно предположению (Weidenschilling, 1980; 1984), которое разделяет ряд специалистов, пылевые частицы могли вырасти до размеров планетезималей в результате объединения (слипания) при взаимных столкновениях. Однако экспериментальные данные не подтверждают возможности такого объединения для тел в интервале размеров от 1–10 см до 100 м, так как в этом интервале не эффективны ни поверхностные, ни гравитационные силы. На самой ранней стадии эволюции протопланетного диска частицы субмикронных и микронных размеров (межзвездного происхождения) могли слипаться под действием поверхностных сил при скоростях соударений $V_c < 1$ м/с, образуя очень рыхлые пылевые агрегаты с фрактальной размерностью $D_f \approx 1,4\text{--}1,9$. При столкновениях таких агрегатов, имеющих размеры $d \sim 10\text{--}100$ мкм, их слипание происходит при скоростях $V_c \leq 0,2$ м/с, а при значениях $V_c \geq 1$ м/с они разрушаются. Когда размеры агрегатов достигают $d \sim 1$ см, они уплотняются (D_f приближается к 3), превращаясь в компактные частицы. Для тел размером $d \sim 1\text{--}10$ см слипание оказалось возможным только при столкновениях со скоростями $V_c < 1$ см/с, причем при дополнительных условиях, например, в случае покрытых инеем поверхностей (Supulver et al., 1997). При более высоких скоростях соударения агрегатов друг с другом или с отдельными мелкими частицами могут приводить к их слипанию благодаря диссипации энергии за счет уплотнения (Wurm et al., 2005). После того как уплотнение приведет к образованию достаточно плотных (хотя и пористых) частиц с фрактальной размерностью $D_f \approx 3$, ресурс дальнейшей диссипации энергии при столкновениях оказывается исчерпанным и начинается сначала потеря отдельных частиц, составляющих агрегат, а затем его полное разрушение и фрагментация (Dominik, Tielens, 1997; Blum, Wurm, 2000).

В целом, экспериментальные и теоретические результаты по слипанию частиц в протопланетном диске свидетельствуют о том, что вероятность слипания понижается ($\beta < 1$), когда размеры частиц становятся больше $d \sim 0,1\text{--}1$ см, а при увеличении размеров до $d \gg 10$ см эта вероятность стремится к нулю ($\beta \rightarrow 0$). Таким образом, образуются тела с размерами $a \geq 1\text{--}10$ см, по размеру похожие на гальку или булыжник. Дальнейший рост таких тел за пределы $d \sim 0,1\text{--}1$ м при столкновениях за счет поверхностных сил едва ли возможен. Поэтому не следует ожидать, что объединение частиц при столкновениях могло привести к образованию крупных валунов размером $d \sim 1\text{--}10$ м (Sekiya, Takeda, 2003; 2005; Chiang, 2004). При таких масштабах размеров и скоростей поверхностные молекулярные силы уже не работают, а самогравитация еще не эффективна из-за малости этих тел. Известно, что за счет собственной гравитации только тела размером более 0,1–1 км могут удерживать на своей поверхности более мелкие

тела и частицы (Сафронов, 1969; Витязев и др., 1990; Weidenschilling, 1997).

Еще один важный аргумент против образования планетезималей путем прямого роста при парных столкновениях частиц – это быстрый дрейф тел к Солнцу в результате потери углового момента при их торможении газом. Торможение происходит из-за несколько большей скорости обращения тел вокруг Солнца по сравнению с аналогичной скоростью газа (так как сила притяжения газа к Солнцу ослаблена радиальным градиентом газового давления). Наибольшую скорость дрейфа к Солнцу имеют тела с радиусом $d \sim 1$ м; в результате они с радиального расстояния $r = 1$ а. е. приближаются к Солнцу за промежуток времени ~ 100 лет, очень короткий по сравнению с гипотетическим временем их объединения в планетезимали даже при нереально высокой вероятности их слипания, равной единице.

Поэтому, по-видимому, наиболее вероятный путь образования зародышей планет связан с оседанием пылевых частиц к средней плоскости диска, в которой образуется тонкий слой (субдиск). Для простоты его называют пылевым, хотя на самом деле он является пылегазовым, поскольку массовое содержание пыли в нем гораздо больше массового содержания газа, и, следовательно, $\rho_g / \tilde{\rho}_d \ll 1$. В результате

гравитационной неустойчивости плотного пылевого слоя в нем образуются допланетные пылевые сгущения (Гуревич, Лебединский, 1951; Сафронов, 1969; Витязев и др., 1990). Другим возможным механизмом, способствующим образованию пылевых сгущений, является возникновение упорядоченностей в развитой турбулентности, сопровождающей эволюцию газопылевого диска (Marov, Kolesnichenko, 2003; 2006). Турбулентность может, таким образом, не только не препятствовать объединению частиц, но, наоборот, приводить к образованию пылевых сгустков в локальных областях субдиска.

Вне зависимости от принимаемого механизма образования пылевых сгущений, проблема заключается в достижении плотностью пыли $\tilde{\rho}_d$ необходимого для гравитационной неустойчивости субдиска критического значения $\rho_{cr}(r)$, описываемого соотношением (3.26).

Даже с учетом затухания со временем глобальной турбулентности в протопланетном диске пылевой слой, образовавшийся в средней плоскости, не может стать настолько тонким, чтобы достичь критической плотности ρ_{cr} – вопреки предположению, сделанному в работах (Сафронов, 1969; Goldreich, Ward, 1973). Препятствием для необходимого утонения слоя является турбулизация движения газа в пылевом субдиске. Это течение увлекает твердые частицы и не позволяет им продолжить оседание, что не препятствует, однако, возникновению упорядоченностей в развитом турбулентном течении.

Турбулентность генерируется сдвиговым течением на границах и внутри субдиска, имеющим сле-

дующую природу. Субдиск после достаточного увеличения в нем массового содержания и распределенной плотности пылевого вещества ($\tilde{\rho}_d / \rho_g \gg 1$) вращается с кеплеровской угловой скоростью Ω и круговой скоростью $V_K = \Omega r$. При этом газопылевой диск, в котором $\tilde{\rho}_d / \rho_g \leq 0,02$, вращается с меньшей скоростью V_g из-за того, что на газ наряду с гравитационной и центробежной силами действует также радиальный компонент градиента газового давления (Weidenschilling, 1977). В результате для разности скоростей $\Delta V = V_K - V_g$ выполняется соотношение (3.28). Зависимость $\Delta V(r)$ довольно слабая $\Delta V \propto T_m(r)r^{1/2}$, поэтому в областях образования планет земной группы на стадии существования пылевого слоя $\Delta V \sim 50$ м/с (Cuzzi, Weidenschilling, 2006).

В результате между средней плоскостью и поверхностью пылевого субдиска возникает градиент скорости $dV_\phi / dz < 0$, приводящий к образованию турбулентности и возникновению неустойчивости Кельвина-Гельмгольца. Турбулентность генерируется сдвиговыми напряжениями:

$$P_{z\phi} = \rho_g \nu_t dV_\phi / dz, \quad (4.1)$$

где ν_t – турбулентная вязкость. Турбулентные движения газа увлекают и ускоряют пылевые частицы, останавливая процесс оседания и препятствуя дальнейшему утонению пылевого субдиска. В результате турбулентной диффузии частицы располагаются в гораздо более толстом субдиске (с полутолщиной h_d), чем необходимо для достижения критической плотности:

$$\tilde{\rho}_d = \sigma_d / 2h_d = \rho_{cr}, \quad (4.2)$$

в результате чего получается $\tilde{\rho}_d = \rho_{cr}$.

Это приводит к необходимости поиска другого пути уплотнения пылевого субдиска и достижения им гравитационной неустойчивости в дополнение к оседанию пыли к средней плоскости. Альтернативным механизмом уплотнения субдиска является его сжатие в радиальном направлении в процессе дрейфа частиц, расположенных внутри субдиска, к центральной звезде (молодому Солнцу), если с приближением к ней скорость дрейфа уменьшается (Makalkin, 1980; 1994; Makalkin, Ziglina, 2004; Youdin, Chiang, 2004). Так как субдиск вращается быстрее, чем окружающий газ, то последний тормозит вращение субдиска благодаря указанным выше сдвиговым напряжениям (4.1), уменьшая его угловой момент. В результате нарушается радиальный баланс гравитации и центробежной силы, пылевые частицы приближаются к Солнцу, что приводит к уменьшению радиуса субдиска (Goldreich, Ward, 1973). Распределение сдвиговых напряжений по радиусу слоя зависит от распределения поверхностной плотности и температуры

газопылевого протопланетного диска, заключающего в себе субдиск, а также от скорости оседания пылевых частиц к его средней плоскости. От комбинации этих параметров (являющихся входными параметрами данной модели) зависит, будет ли в процессе радиального сжатия субдиска происходить его уплотнение, необходимое для достижения гравитационной неустойчивости субдиска и образования пылевых сгущений. Другой источник кластеризации пыли в этом альтернативном механизме, обусловленный возникновением упорядоченностей в турбулентной среде, нами на данном этапе количественно не рассматривается.

В рассматриваемом механизме радиального сжатия субдиска принципиально важным является коллективное взаимодействие пылегазовой среды субдиска с газовой средой диска, вмещающего в себя субдиск. Оно учитывается наряду с индивидуальным взаимодействием каждой пылевой частицы с окружающим ее газом в виде лобового сопротивления газа движению частицы (см. разд. 2). В работе (Youdin, Shu, 2002) при рассмотрении радиального сжатия пылевого субдиска учитывается только индивидуальное взаимодействие каждой пылевой частицы субдиска с газом, то есть только один, притом (как показывают наши расчеты), не самый важный механизм взаимодействия пыли и газа.

Необходимо отметить, что возможность уплотнения субдиска путем оседания пыли к средней плоскости возникает в случае, если турбулентность, интенсивная у его поверхности, не достигает средней плоскости и не может воспрепятствовать оседанию пыли во внутреннем слое субдиска, охватывающем среднюю плоскость (Витязев и др., 1990). Такая возможность могла реализоваться при условии, что толщина турбулентного слоя была меньше полутолщины субдиска. Однако это условие достигалось, вероятно, только в транснептуновой области (Макалкин, Зиглина, 2004) и не выполнялось в области образования планет земной группы.

В случае уплотнения пылевого субдиска при его радиальном сжатии увеличивается поверхностная плотность пылевой фазы субдиска. Как следует из (4.2), для достижения в слое критической плотности ρ_{cr} необходимо, чтобы поверхностная плотность пылевой фазы субдиска σ_d достигла критического значения, равного $\sigma_{cr} = 2\rho_{cr}h_d$, где ρ_{cr} определяется согласно (3.26). Полутолщина субдиска h_d , переменная по r , определяется величиной сдвиговой турбулентности в субдиске и зависит от концентрации пылевых частиц.

Численное моделирование скоростей твердых частиц и газа в турбулентном субдиске с учетом гашения турбулентности пылевыми частицами и с учетом зависимости турбулентной вязкости газа и числа Ричардсона от концентрации пылевых частиц было выполнено в работе (Dobrovolskis et al., 1999). В ре-

зультате была получена полутолщина субдиска h_d , очень близкая к толщине экмановского пограничного слоя. Использование среднего значения числа Ричардсона для аналитической оценки полутолщины субдиска позволяет оценить внутреннюю согласованность результатов упомянутой работы для обоснования выбора полутолщины субдиска, необходимой для моделирования его радиального сжатия.

Приравняем турбулентную вязкость ν_t , записанную согласно полуэмпирической теории Прандтля:

$$\nu_t = l^2 \left| dV_g / dz \right|, \quad (4.3)$$

где l – турбулентная длина перемешивания, V_g – круговая (тангенциальная) скорость газа в субдиске, вязкости, определяемой из обычного соотношения:

$$\nu_t \approx \frac{h_d \Delta V_g}{Re^*}, \quad (4.4)$$

где h_d – полутолщина субдиска, ΔV_g – разность скоростей вращения газа внутри и на поверхности субдиска, Re^* – критическое число Рейнольдса. В результате получим $l \approx h_d / \sqrt{Re^*}$. Использование значения числа Ричардсона для субдиска в виде:

$$Ri = -\Omega^2 z \frac{d(\ln \bar{\rho}_d) / dz}{(dV_g / dz)^2} \quad (4.5)$$

позволяет придти к соотношению:

$$h_d \approx \sqrt{\frac{\nu_t}{\Omega}} \sqrt{\frac{3}{2} Re^* \langle \sqrt{Ri} \rangle}, \quad (4.6)$$

где величина $\langle \sqrt{Ri} \rangle$ – корень из числа Ричардсона, усредненный по толщине субдиска как

$$\langle \sqrt{Ri} \rangle = \frac{2}{3} \frac{h_d^{3/2}}{\int_0^{h_d} (z/Ri)^{1/2} dz}.$$

Выражение (4.6) отличается от стандартного выражения для полутолщины экмановского слоя множителем $\sqrt{\frac{3}{2} Re^* \langle \sqrt{Ri} \rangle}$, который, согласно результатам численного моделирования (Dobrovolskis et al., 1999), близок к единице.

Моделирование эволюции субдиска проводилось в предположении степенной зависимости поверхностной плотности и температуры газа в диске над субдиском:

$$\Sigma_g = \Sigma_1 (r/l \text{ а. е.})^{-p}, \quad (4.7)$$

$$T = T_1 (r/l \text{ а. е.})^{-q}. \quad (4.8)$$

Константы Σ_1 , T_1 , p и q подбираются в соответствии с наблюдениями и современными моделями протопланетных дисков. В моделях, представленных ниже, приняты следующие распределения Σ_g и T в согласии с данными наблюдений околозвездных дисков и данными о ранней солнечной системе:

$$\Sigma_g = 2500 (r/1 \text{ а. е.})^{-1} (\text{г/см}^2), \quad (4.9)$$

$$T = 300 (r/1 \text{ а. е.})^{-1/2} (\text{К}). \quad (4.10)$$

Связь поверхностной плотности газа Σ_g с его объемной плотностью в средней плоскости диска ρ_{gm} имеет вид:

$$\Sigma_g = 2\rho_{gm}h_g \approx 2\rho_{gm}c_s/\Omega = 2\sqrt{\gamma}c_i\rho_{gm}/\Omega. \quad (4.11)$$

С учетом того, что в субдиске при большой массовой концентрации твердых частиц их объемная концентрация очень мала (оценка), ρ_{gm} с высокой точностью равно плотности газа в средней плоскости диска до оседания пыли и образования субдиска.

В уравнении (4.11) и ниже учтено, что из-за очень низкой объемной концентрации пылевой фазы ($s < 10^{-5}$) распределенная и истинная плотности газа с высокой точностью совпадают, поэтому плотность газа везде пишется без знака волны, в отличие от распределенной плотности пыли.

Моделирование эволюции субдиска включает оседание пылевых частиц. Для случая частиц равных размеров реализуется почти гомологическое сжатие субдиска по z , то есть для двух частиц, начавших оседание с разных начальных высот $z_1(0)$ и $z_2(0)$, выполняется соотношение

$$z_1(t)/z_2(t) \approx z_1(0)/z_2(0),$$

поскольку экспоненциальный множитель в (4.12) в процессе оседания постоянно уменьшает свое значение, начиная от $\exp 0,5$. Поэтому в предположении, что пылевые частицы в начальный момент распределены почти однородно в слое с полутолщиной, равной масштабу высоты газопылевого протопланетного диска (высоте однородной атмосферы) $h = c_s/\Omega$, можно проследить за уменьшением толщины пылевого субдиска. Для этого достаточно вычислять z -координату частицы, находящейся на его границе, то есть начавшей оседание с координаты $z(0) = h$. Примем это соотношение в качестве начального условия для полутолщины субдиска на стадии оседания $h_{ds}(0) = h$, при этом $2h \approx H = \Sigma/\rho_m$.

В безразмерных переменных уравнение, описывающее уменьшение полутолщины субдиска, имеет вид:

$$\frac{d\eta_{ds}}{d\tau} = -(\Omega t_d)\eta_{ds} \exp\left(\frac{1}{2C_{il}^2}\eta_{ds}^2 R^{q-3}\right) R^{-1,5}. \quad (4.12)$$

Здесь $\eta_{ds} = h_{ds}/r_1$; $R = r/r_1$; $r_1 = 1 \text{ а. е.}$; $\tau = t\Omega_1$, $\Omega_1 = \Omega(r_1)$; $C_{il} = c_{il}/V_{K1}$ равна изотермической скорости звука $c_{il} = c_i(r_1)$, нормированной на кеплеровскую круговую скорость на расстоянии 1 а. е. :

$$V_{K1} = V_K(r_1) = \Omega_1 r_1.$$

В (4.12) входит характерное время торможения частицы в газе t_d , которое выражается через коэффициент трения между газовым и пылевым континуумами R_{dg} (2.13) с помощью соотношения:

$$t_d = \tilde{\rho}_d / R_{dg}. \quad (4.13)$$

Начальное условие для уравнения (4.12), описывающего оседание пылевых частиц и уменьшение толщины субдиска, после записи в безразмерных переменных принимает вид:

$$\eta_{ds}(t=0) = \eta_{d0} = C_{il} R^{1,5-0,5q}, \quad (4.14)$$

а отношение массовых концентраций пыли и газа до начала образования субдиска соответствует космической пропорции: $\tilde{\rho}_d / \rho_g \sim 10^{-2}$, т.е. в космической пропорции.

Для описания плавного перехода от стадии оседания к стадии поддержания равновесной толщины турбулентного субдиска мы выражаем его эффективную полутолщину в любой момент времени h_{dt} в виде:

$$h_{dt} = \sqrt{h_{ds}^2 + h_d^2}. \quad (4.15)$$

Из этого уравнения видно, что полутолщина субдиска не может быть меньше значения h_d , определяемого уравнением (3.27).

Поверхностные (массовые) плотности двух фаз субдиска (твердых частиц и газа) σ_p и σ_g связаны с объемными распределенными массовыми плотностями этих фаз, усредненными по толщине субдиска, $\overline{\rho}_d$ и $\overline{\rho}_g$ соотношениями:

$$\sigma_d = \int_{-h_d}^{h_d} \tilde{\rho}_d dz = 2\overline{\rho}_d h_d, \quad (4.16)$$

$$\sigma_g = \int_{-h_d}^{h_d} \rho_g dz = 2\overline{\rho}_g h_d \approx 2\rho_{gm} h_d. \quad (4.17)$$

В выражении (4.17) средняя плотность $\overline{\rho}_g$ близка к плотности в средней плоскости, поскольку плотность газа незначительно изменяется по толщине субдиска, малой по сравнению с толщиной протопланетного диска. Аналогично $\overline{\rho}_d$ в (4.16) имеет

смысл распределенной массовой плотности пылевой (твердой) фазы вещества субдиска, усредненной по его толщине. Именно эту величину мы используем в дальнейшем для оценки выполнения условия гравитационной неустойчивости (4.2).

Из (4.16) и (4.17) видно, что отношение поверхностных плотностей твердой и газовой фаз субдиска σ_d и σ_g равно отношению средних значений их объемных плотностей $\overline{\rho_d}$ и $\overline{\rho_g}$:

$$\varepsilon \equiv \sigma_d / \sigma_g = \overline{\rho_d} / \overline{\rho_g}. \quad (4.18)$$

Величина ε изменяется в субдиске с радиальным расстоянием и со временем. В формулах (3.27) и (4.4) величина ΔV_g – разность круговых (орбитальных) скоростей газа в субдиске и над ним (при $z > h_d$) (Nakagawa et al., 1986), которую удобно записать в виде:

$$\Delta V_g = \frac{b}{2} \frac{1}{1+D^2} \frac{\varepsilon}{\varepsilon+1} \frac{c_i^2}{V_K} \quad (4.19)$$

где $b = p + 0,5q + 1,5$; параметр $D = \frac{\Omega t_d}{1+\varepsilon}$ мал в случае, если субдиск состоит из не слишком крупных частиц ($d \leq 20$ см). Такой случай, упрощающий модель эволюции субдиска и допускающий получение аналитических оценок, был рассмотрен ранее (Malkin, 1994; Youdin, Shu, 2002).

С учетом (4.19) соотношение (3.27) безразмерных переменных (указанных выше) можно записать в виде:

$$\eta_d = \frac{k_2 b}{2 \text{Re}^*} \frac{\varepsilon}{\varepsilon+1} C_{il}^2 r^{2-q}. \quad (4.20)$$

Здесь коэффициент $k_2 \sim 1$, а критическое число Рейнольдса Re^* в расчетах было принято равным $\text{Re}^* = 100$.

Для поверхностной плотности σ_d твердой (пылевой) компоненты пылевого субдиска, определяемой соотношением (4.16), можно написать уравнение неразрывности:

$$\frac{\partial \sigma_d}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [r \sigma_d (V_{rc} + V_{ri})] = 0, \quad (4.21)$$

которое имеет одинаковый вид в размерных и безразмерных переменных. Радиальную скорость пылевых частиц в субдиске в инерциальной гелиоцентрической системе координат можно представить как сумму двух скоростей: радиальной скорости центра масс узкого кольцевого (цилиндрического) фрагмента субдиска (содержащего не только пыль, но и газ) относительно Солнца V_{rc} и радиальной скорости пылевой частицы относительно центра масс этого кольца V_{ri} . При выбранных нами безразмерных пе-

ременных радиальные скорости субдиска и пылевых частиц в нем V_{rc} (collective) и V_{ri} (individual) нормируются на $V_{K1} = \Omega_1 r_1$, а поверхностная плотность σ_d – на ее начальное значение на расстоянии 1 а. е., равное $\sigma_{01} = \sigma_{g1} X_d$, где σ_{g1} – поверхностная плотность газа внутри субдиска, взятая по (4.17) при $r_l = 1$ а. е., коэффициент $X_d = X_{si} = 0,0045$ представляет массовую долю твердого вещества – каменной, силикатно-железной компоненты во внутренней зоне диска (где испарен водяной лед) в соответствии с космической пропорцией элементов (Lodders, Fegley, 1998).

Скорость V_{rc} можно получить, решая уравнение углового момента для узкой кольцевой зоны субдиска, имеющей ширину δr и массу $\delta m = 2\pi \sigma r \delta r$, где $\sigma = \sigma(r)$ – поверхностная плотность субдиска, являющаяся суммой поверхностных плотностей пыли и газа, находящегося внутри субдиска: $\sigma = \sigma_d + \sigma_g$.

Уравнение для углового момента имеет вид:

$$\frac{d}{dt} (j \delta m) = 4\pi S r^2 \delta r, \quad (4.22)$$

где j – удельный угловой момент в диске

$$j = \Omega r^2 = \sqrt{GM_* r},$$

а параметр S – касательное (сдвиговое) турбулентное напряжение, действующее на субдиск ($S = \overline{P_{z\phi}}$).

Используя соотношения между поверхностными и пространственными плотностями (4.16) и (4.17) и определение (4.18) для ε , получим связь между σ и σ_d :

$$\sigma = \sigma_d (1 + \varepsilon) / \varepsilon. \quad (4.23)$$

Из уравнения (4.22) с учетом (4.23) получим:

$$V_{rc} = - \frac{\varepsilon}{\varepsilon+1} \frac{4S}{\sigma_d \Omega}. \quad (4.24)$$

Знак минус соответствует движению в сторону центра (к Солнцу).

Турбулентное напряжение S с помощью соотношений (Goldreich, Ward, 1973) $S \sim \rho_g v_i \frac{\Delta V_g}{h_d}$ и

$v_i \sim \frac{\Delta V_g h_d}{\text{Re}^*}$ можно записать в виде:

$$S = k_3 (\Delta V_g)^2 / \text{Re}^*, \quad (4.25)$$

где, как и ранее, множитель k_3 порядка единицы. В формуле (4.25) величина ΔV_g определяется из уравнения (4.19).

Для общего случая, не ограничивающегося малыми частицами, из (4.24) с помощью (4.25) и (4.19) можно получить выражение для безразмерной скорости V_{rc} (нормированной на V_{K1}).

Скорость V_{ri} каждой пылевой частицы относительно центра масс кольца определяется из гидродинамического рассмотрения двухфазного газопылевого объема, движущегося вокруг центральной звезды (молодого Солнца) на некотором радиальном расстоянии r . Исследование этой задачи отражено в работах (Nakagawa et al., 1986; Макалкин, Зиглина, 2004). Мы здесь не приводим достаточно громоздкие формулы, выражающие V_{rc} и V_{ri} через ε , Ωt_d , X_d и σ_d , замыкающие систему уравнений.

Массовое содержание твердой фазы в диске X_d не постоянно, оно зависит (через температуру) от r и t . Во внутренней части диска до фронта испарения водяного льда имеет место равенство $X_d = X_{si}$, а во внешней области X_d больше, чем во внутренней, в f_1 раз, где $f_1 = (X_{si} + X_w) / X_{si}$, где X_{wi} – массовое содержание льдов (воды). В расчетах мы варьируем f_1 от 2 до 3.

Система уравнений решалась в обеих зонах: во внешней, где существует лед, и во внутренней зоне, где он испарен. Твердые частицы, теряя угловой момент из-за трения о газ, двигаются по спирали к Солнцу и пересекают фронт испарения водяного льда на радиальном расстоянии r_w . Здесь практически скачком (в узком интервале радиальных расстояний $\Delta r \leq 10^9$ см) уменьшается содержание твердой фазы X_d и во столько же раз – ее поверхностная плотность σ_d . При этом плотность вещества частицы увеличивается. Мы принимаем $\rho_d = \rho_{d1} = 2,5$ г/см³ во внутренней области и $\rho_d = \rho_{d2} = 0,9$ (изменение от 0,9 до 2,5 г/см³ принято с учетом высокой пористости вещества). Диаметр частицы во внешней зоне d_2 связан с ее диаметром во внутренней зоне d_1 соотношением: $d_2 = d_1 (f_1 \rho_{d1} / \rho_{d2})^{1/3}$.

На радиальном расстоянии r_{si} происходит испарение Mg-силикатов и металла Fe. Координата r_{si} соответствует внутренней границе расчетной области, так как на ней происходит испарение подавляющей части твердого вещества. В модели используются следующие соотношения, связывающие температуры испарения водяного льда и силикатно-железного вещества, T_w и T_{si} , с радиальными координатами границ r_w и r_{si} .

$$r_w = \left(\frac{T_1}{T_w} \right)^{1/q} \approx \left(\frac{T_1}{150 \text{ K}} \right)^{1/q};$$

$$r_{si} = \left(\frac{T_1}{T_{si}} \right)^{1/q} \approx \left(\frac{T_1}{1400 \text{ K}} \right)^{1/q}.$$

Параметр q в показателе степени тот же, что в соотношении (4.8).

На каждом шаге по радиусу и по времени рассчитывается отношение $\tilde{\rho}_d / \rho_{cr}$ для проверки локального выполнения необходимого условия для гравитационной неустойчивости субдиска, выражаемого формулами (4.2) и (3.26).

Начальное и граничное условия для уравнения неразрывности (4.21) выбраны следующие: в начальный момент радиальное распределение поверхностной плотности твердого вещества σ_d задается степенной функцией с тем же показателем p , что и для газа, но с экспоненциальным обрезанием множителем, определяющим внешнюю границу распределения пылевой фазы вещества (радиус субдиска). В безразмерном виде начальное распределение имеет вид:

$$\sigma_d(r, 0) = r^{-q} \exp(-r/r_b)^k, \quad (4.26)$$

где r_b – варьируемый параметр, в данном цикле расчетов принятый равным 100 или 50 а. е., показатель k также варьировался в пределах 3–5.

Граничное условие взято следующее: близкая к нулю поверхностная плотность σ_d на внешней границе субдиска, которая в наших расчетах принята равной 10^{-5} (в безразмерных единицах).

Уравнение неразрывности (4.21) с учетом зависимости скоростей от σ_d является существенно нелинейным уравнением первого порядка. Для его численного решения были разработаны как явная, так и неявная схемы, и было достигнуто хорошее совпадение решений по обеим схемам. При использовании явной схемы на каждом шаге проверялось выполнение критерия Куранта. Шаг по радиусу взят растущим с r по закону геометрической прогрессии с подбором показателя и первого члена. Вполне достаточным количеством шагов по радиусу оказалась $N = 400$.

Приведем некоторые результаты расчетов, полезные для изучения гравитационной неустойчивости субдиска и образования пылевых сгущений.

На рис. 4.1 показано изменение со временем параметра $\varepsilon = \tilde{\rho}_d / \rho_g$, то есть отношения объемной распределенной плотности твердых частиц к плотности газа в пылегазовом субдиске. Видно, что значение $\varepsilon \approx 200$, достаточное для развития гравитационной неустойчивости в диске, достигается на расстоянии $r = 1$ а. е. за 5×10^4 лет, а на расстоянии $r = 5$ а. е. – за 10^5 лет от начала процесса эволюции субдиска. Для субдиска со средним размером частиц $d = 1$ см результаты получаются аналогичными, но несколько сдвинутыми по времени в сторону увеличения.

Из рис. 4.2 видно, что отношение пространственных плотностей, а следовательно, и массовых концентраций твердой и газовой фаз в субдиске со временем растет, достигая в области образования Земли значе-

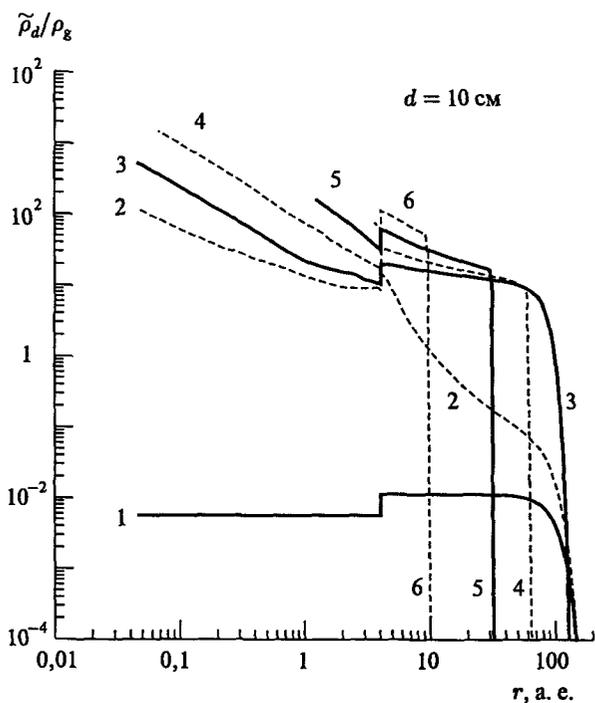


Рис. 4.1. Рассчитанное значение изменения отношения плотностей пылевого и газового компонентов $\varepsilon = \bar{\rho}_d / \rho_g$ пылегазового субдиска в процессе его эволюции. Расчет проведен для субдиска с начальным радиусом $r_{d0} = 100$ а. е. и с размером частиц $d = 10$ см. Кривые 1, 2, 3, 4, 5 и 6 соответствуют следующим моментам времени (в годах): 0, 1×10^3 , 5×10^3 , 2×10^4 , 5×10^4 и 1×10^5 лет от начального момента

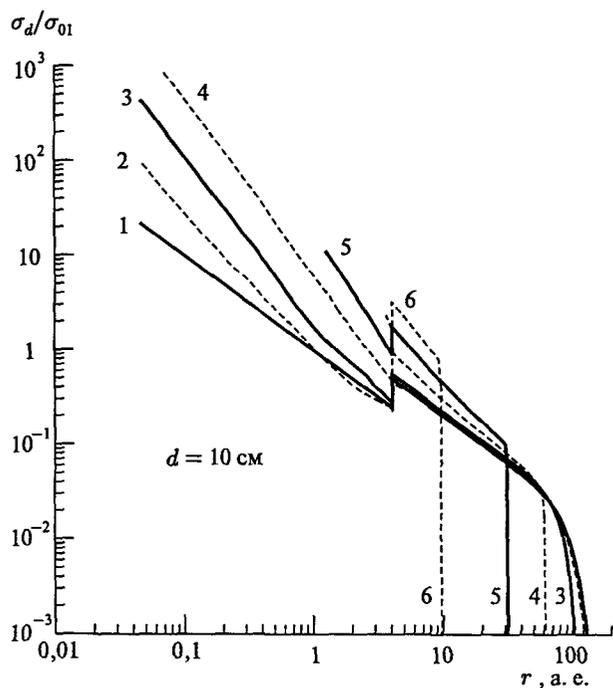


Рис. 4.2. Изменение поверхностной плотности субдиска σ_d относительно ее начального значения σ_{01} на расстоянии $r = 1$ а. е. Все начальные условия и обозначения на поле рисунка – такие же, как на рис. 4.1

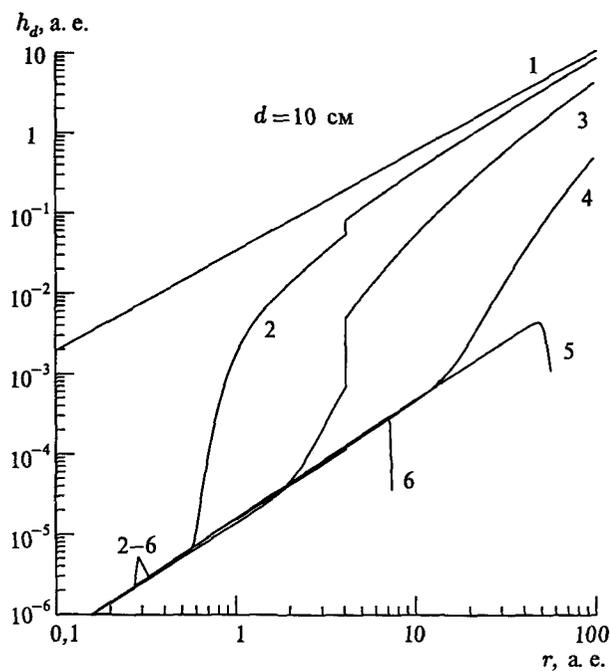
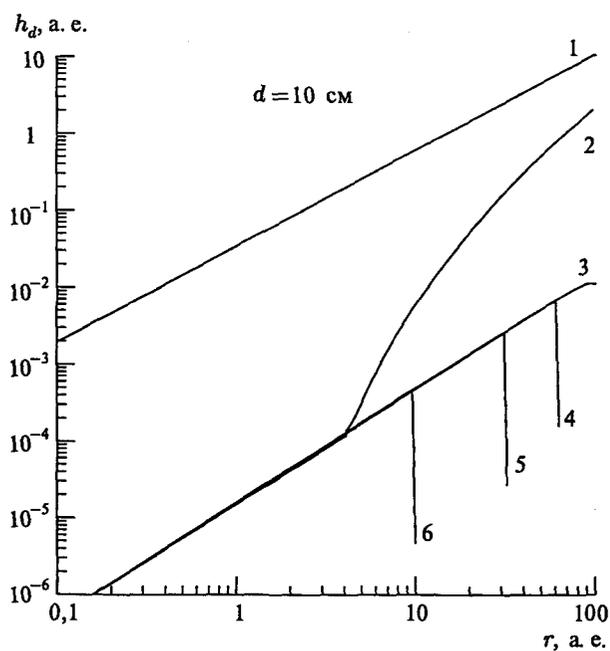


Рис. 4.3. Эволюция полутолщины субдиска с $r_{d0} = 100$ а. е. для случая диаметра частиц $d = 10$ см (верхний рисунок) и $d = 1$ см. Номера кривых соответствуют тем же моментам времени, что и на рис. 4.1

ния ≈ 150 , тогда как в области планет-гигантов оно в несколько раз меньше. Из построенных моделей следует, что скачок плотности на фронте испарения льда воды приводит к замедлению процесса достижения гравитационной неустойчивости в области образования земных планет. Полученное для расстояния $r = 1$ а. е. значение $\sigma_d \approx 150$ г/см² в 13 раз больше, чем значения σ_d на том же расстоянии в начале эволюции субдиска. Для расстояния $r = 5$ а. е. увеличение поверхностной плотности твердого вещества за время эволюции приблизительно шестикратное.

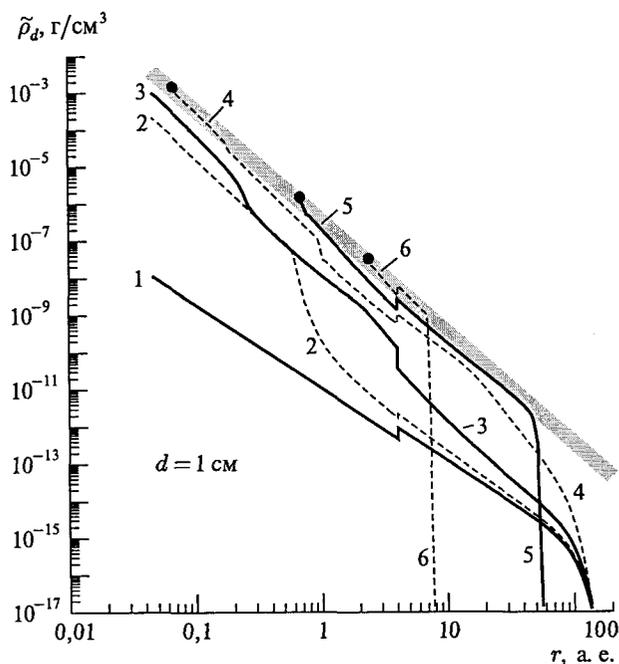
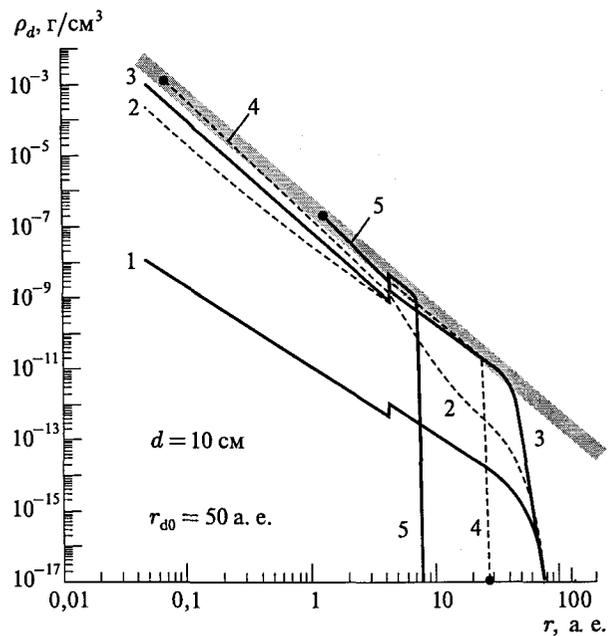
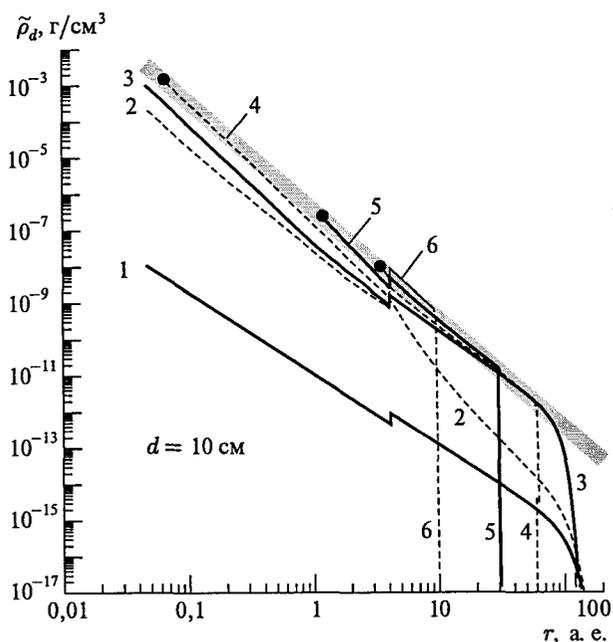


Рис. 4.4. Изменение плотности в процессе эволюции пылегазового субдиска с начальным радиусом $r_{d0} = 100$ а. е. для случая частиц с диаметром $d = 10$ см (верхний рисунок) и $d = 1$ см. Широкая диагональная полоса соответствует критической плотности, при которой субдиск становится гравитационно неустойчивым и распадается на пылевые сгущения. Ширина диагональной полосы соответствует точности определения критической плотности. Номера кривых соответствуют тем же моментам времени, что и на рис. 4.1

Расчет σ_d является необходимым условием для уточнения масс пылевых сгущений. В частности, из рис. 4.3 хорошо видно, как со временем уменьшается толщина субдиска. Естественно, для более крупных частиц этот процесс происходит быстрее.

Рис. 4.5. То же, что на рис. 4.4 (верхнем), но для случая в два раза меньшего начального радиуса субдиска ($r_{d0} = 50$ а. е. вместо 100 а. е.)

Тем не менее достижение гравитационной неустойчивости происходит для крупных и мелких частиц за приблизительно одинаковое время. Весь период эволюции от начала оседания и радиального дрейфа частиц субдиска до наступления гравитационной неустойчивости занимает 10⁵ лет, причем критическая плотность достигается приблизительно одновременно в области 1 а. е. и 5 а. е.

Для показанного на рис. 4.5 случая начального радиуса субдиска $r_{d0} = 50$ а. е., в два раза меньшего, чем в стандартной модели, гравитационная неустойчивость тем не менее достигается, причем сначала в области $r = 1$ а. е.

4.2. Гравитационная неустойчивость в пылегазовом субдиске

Рассмотренная динамическая эволюция субдиска служит необходимой предпосылкой для анализа условий, при которых возможно возникновение гравитационной неустойчивости и образование пылевых сгустков, служащих зародышами планетезималей. В данной модели считается, что пылегазовый субдиск тонкий и в нем существует равновесие скоростей газа и пылевого континуума, описываемых уравнениями движения и неразрывности, и сдвиг скоростей вследствие градиента давления в газе. Полутолщина субдиска h_d предполагается приблизительно равной толщине экмановского пограничного слоя и выражается формулой (3.27).

Дисперсионное уравнение. При исследовании гравитационной неустойчивости используем двумерные уравнения движения для пыли и для газа. Уравнения неразрывности (условие сохранения массы)

проинтегрируем по z . В качестве невозмущенного движения мы рассматриваем круговое кеплеровское движение для пыли и газа, пренебрегая скоростями, возникающими в результате взаимодействия (трения) пыли и газа, поддерживаемого градиентом давления. Рассматриваются только осесимметричные решения. Как обычно, предполагается, что малые возмущения имеют вид:

$$A_1 = \hat{A}e^{\gamma t + ikr} \quad (4.27)$$

для всех переменных задачи (всего их 6: поверхностные плотности, радиальные и азимутальные скорости пыли и газа), \hat{A} – амплитуда возмущения A_1 величины A , волновое число $k = 2\pi/\lambda$, λ – длина волны возмущения. Если действительная часть γ положительна, то линейные возмущения экспоненциально возрастают и, следовательно, имеет место неустойчивость. При вычислении возмущений гравитационной силы предполагалось, что субдиск тонкий, но имеет конечную толщину. Для учета влияния случайных скоростей частиц на начальную стадию развития гравитационной неустойчивости в уравнения движения для частиц был добавлен член с градиентом «давления» $P_d = \tilde{\rho}_d V_d^2$.

Учет случайных скоростей частиц V_d существенно влияет на условия гравитационной неустойчивости при малых длинах волн, делая диск более устойчивым. Считается, что частицы покидают сжимающееся кольцо (Toomre, 1964) при слишком коротких длинах волн. Задача, таким образом, сводится к решению однородной системы линейных уравнений для амплитуд возмущений. Для того, чтобы система имела решение, определитель матрицы, составленной из коэффициентов, должен быть равен нулю. Из этого условия выведено дисперсионное уравнение пятого порядка относительно инкремента неустойчивости γ :

$$\begin{aligned} & \left[\gamma(\gamma + (1+\varepsilon)\tau_d^{-1})^2 + \gamma\Omega^2 + \right. \\ & \left. + (\gamma + (1+\varepsilon)\tau_d^{-1})k^2(1+\varepsilon)^{-1}(V_d^2 + c_i^2 \varepsilon) \right] \times \\ & \times \left[\gamma^2 + \Omega^2 + k^2(V_d^2 \varepsilon + c_i^2)(1+\varepsilon)^{-1} - \right. \\ & \left. - \frac{2\pi Gk}{1+kh_d}(\sigma_g + \sigma_d) \right] - \\ & - k^4(\gamma + (1+\varepsilon)\tau_d^{-1})\frac{\varepsilon}{(1+\varepsilon)^2}(V_d^2 - c_i^2)^2 = 0. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Полученное дисперсионное уравнение учитывает вращение субдиска под действием силы тяготения Солнца с частотой Ω , самогравитацию тонкого

субдиска конечной толщины $2h_d$ с полной поверхностной плотностью $\sigma_g + \sigma_d$, силу трения между пылью и газом, газовое давление (c_i – изотермическая скорость звука в газе), дисперсию скоростей частиц V_d^2 , вызванную взаимодействием с турбулентным газом. Среднеквадратичное значение случайных скоростей пылевых частиц определяется выражением (Volk et al., 1980; Weidenschilling, 1984):

$$V_d = \frac{V_t}{(1+St)^{1/2}}, \quad (4.29)$$

где V_t – скорость наибольшего турбулентного вихря в газе, St – число Стокса, $St = Ro\Omega\tau_d$, а число Россби Ro для протопланетного диска оценивается как $Ro = 20-80$ (Cuzzi et al., 1993); в представленных здесь расчетах оно принято равным 40. Скорость наибольшего вихря в турбулентном газе V_t выражается приближенным соотношением $V_t \sim \Delta V_g / Re^*$ (Weidenschilling, 1984), где ΔV_g определяется соотношением (4.19).

Условие неустойчивости субдиска. Анализ решений данного уравнения позволяет найти условие возникновения неустойчивости в субдиске. Заметим, что с уменьшением его поверхностной плотности (при переходе от неустойчивости к устойчивости) действительная часть неустойчивого (с положительной действительной частью) корня обращается в 0. Мнимая часть корня на границе также должна обращаться в 0, так как противоположное предположение приводит к противоречию. Таким образом, переход от неустойчивости к устойчивости происходит при значениях параметров, соответствующих решению $\gamma = 0$ дисперсионного уравнения, что при равенстве нулю свободного члена в уравнении (4.28) ведет к условию:

$$\begin{aligned} K = \left[\Omega^2 - \frac{2\pi Gk}{1+kh_d}(\sigma_g + \sigma_d) \right] & \left[1 + \frac{V_d^2 \sigma_g}{c_i^2 \sigma_d} \right] + \\ + k^2 \left(1 + \frac{\sigma_g}{\sigma_d} \right) V_d^2 & = 0. \end{aligned} \quad (4.30)$$

Если величина $(\sigma_g + \sigma_d)$ достаточно большая, то эффекты вращения, дисперсии скоростей частиц и давления в газе будут преодолены и возникнет неустойчивость, $K < 0$. Если же величина $(\sigma_g + \sigma_d)$ мала, то гравитационной неустойчивости не будет, $K > 0$. Из условия $K < 0$, в частности, следует, что для неустойчивости субдиска необходимо выполнение неравенства:

$$\lambda < 2\pi h_d \left[\frac{\rho_g + \tilde{\rho}_d}{\rho^* / 13} - 1 \right], \quad (4.31)$$

где $\rho^* = 3M_*/(4\pi r^3)$ – «размазанная» плотность Солнца. Согласно (4.31), в неустойчивом слое суммарная плотность пыли и газа не может быть меньше $\rho^*/3$, а длина волны ограничена сверху, в чем и выражается стабилизирующее влияние вращения. Средние значения объемных массовых плотностей пыли и газа в субдиске $\bar{\rho}_d$ и ρ_g связаны с поверхностными плотностями σ_d и σ_g соотношениями (4.16), (4.17).

Иногда не учитывают возмущения в газе и рассматривают только возмущения в пылевой компоненте, испытывающей трение о газ, вращающийся по круговым орбитам. Для этого случая при любом значении $\sigma_d \neq 0$ при достаточно больших длинах волн возмущений будет возникать гравитационная неустойчивость. Такой результат получается вследствие неограниченной передачи избыточного момента количества движения, мешающего сжатию, от пыли к газу путем трения. Однако в более реалистичном случае, когда возмущения в газе учитываются, суммарный угловой момент пыли и газа сохраняется, и длина волны для неустойчивых возмущений ограничена (см. неравенство (4.31)). Как видно из рис. 4.6, учет возмущений в газе не очень сильно изменяет инкремент роста возмущений вблизи его максимума (уменьшение составляет 20–30%), но сильно изменяет его при больших длинах волн возмущений (угасание возмущений вместо роста).

Инкремент роста возмущений. Проанализируем подробнее скорость роста возмущений в случае, когда сила трения между пылью и газом большая и выполняется неравенство:

$$\Omega\tau_d \ll 1. \quad (4.32)$$

Именно такой случай реализуется для сантиметровых частиц при $r = 1$ а. е. (см. табл. 4.1). Предполагается также, что сильное трение замедляет сжатие при гравитационной неустойчивости, и выполняются неравенства:

$$\gamma \ll \tau_d^{-1}, \quad \gamma \ll \Omega. \quad (4.33)$$

В этих предположениях найденное нами приближенное решение дисперсионного уравнения имеет вид:

$$\begin{aligned} \gamma = k^2 c_i^2 \tau_d \left[-k^2 V_d^2 + \left(\frac{V_d^2}{c_i^2} \frac{1}{1+\varepsilon} + \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon} \right) \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{2\pi Gk(\sigma_g + \sigma_d)}{1+kh_d} - \Omega^2 \right) \right] / (1+\varepsilon) \times \\ \times \left[\Omega^2 - \frac{2\pi Gk(\sigma_g + \sigma_d)}{1+kh_d} + k^2 E_c \right], \quad (4.34) \end{aligned}$$

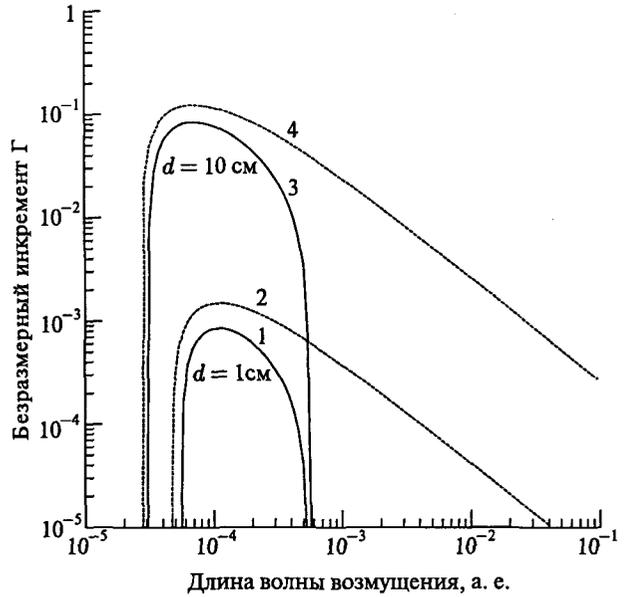


Рис. 4.6. Зависимость безразмерного инкремента гравитационной неустойчивости Γ от длины волны возмущения λ для субдиска, состоящего из частиц с диаметром $d = 1$ см (кр. 1 и 2) и частиц с $d = 10$ см (кр. 3 и 4) для моделей, в которых возмущения в газе учитываются (сплошные кр. 1 и 3), и моделей, в которых возмущения в газе не учитываются (пунктирные кр. 2 и 4)

где $\varepsilon = \frac{\sigma_d}{\sigma_g}$; E_c выражается через ε , V_d и c_i с помощью соотношения:

$$E_c = \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon} V_d^2 + \frac{1}{1+\varepsilon} c_i^2. \quad (4.35)$$

Поскольку в околосолнечном субдиске $\rho_g \ll \rho^*$ ($\rho^*/\rho_g \approx 80$ на 1 а. е.), то гравитационная неустойчивость возможна только, если $\varepsilon \gg 1$. Случайные скорости частиц много меньше скорости звука в газе $V_d^2 \ll c_i^2$. Для рассмотренных нами вариантов $V_d^2/c_i^2 \sim (2-3) \times 10^{-7}$. С учетом сказанного, формулу (4.34) применительно к пылегазовому субдиску можно преобразовать к следующему безразмерному виду:

$$\Gamma = \frac{\gamma}{\Omega} = \frac{\Omega\tau_d}{1+\beta} \left[\frac{k^2 V_d^2}{\Omega^2} + \left(\frac{2\pi Gk(\sigma_g + \sigma_d)}{\Omega^2(1+kh_d)} - 1 \right) \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon} \right], \quad (4.36)$$

где β – малая величина в области $K < 0$, где возможна гравитационная неустойчивость. Гравитационная неустойчивость достигается при $(\rho_g + \bar{\rho}_d) \sim \rho^*$, при этом $\varepsilon \sim 10^2$, а величина в квадратных скобках – положительная величина порядка 1.

Таблица 4.1

Характеристики процесса сжатия сгущений вследствие гравитационной неустойчивости на $r = 1$ а. е. при $\varepsilon = 160$ в зависимости от диаметра частиц.

Поверхностная плотность твердых частиц (твердой фазы) $\sigma_d = 150$ г/см²

d (см)	1	2	4	10	20
λ_m	$6,7 h_d$	$6,7 h_d$	$6,1 h_d$	$4,3 h_d$	$2,8 h_d$
$M_c(r)$	$3,8 \times 10^{20}$	$3,8 \times 10^{20}$	$3,2 \times 10^{20}$	$1,6 \times 10^{20}$	$6,8 \times 10^{19}$
Γ_{\max}	$8,5 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$8,5 \times 10^{-2}$	0,46
t_c (лет)	190,0	61,0	16,0	1,9	0,3
t_{scat} (лет)	1300,0	320,0	76,0	8,7	1,5
$\Omega \tau_d$	$6,4 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$6,7 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-2}$	0,12
V_d (см/с)	48	46	43	30	18

Если допустить, что субдиск состоит из одной пыли, то для обезразмеренного инкремента сжатия Γ' получилось бы соотношение:

$$\Gamma'^2 = \frac{\gamma'^2}{\Omega^2} = -\frac{k^2 V_d^2}{\Omega^2} + \frac{2\pi G k \sigma_d}{\Omega^2(1 + kh_d)} - 1. \quad (4.37)$$

Из (4.36) и (4.37) легко видеть, что наличие газа и трения почти не изменяет условие гравитационной неустойчивости для пыли (при такой же случайной скорости частиц и толщине субдиска), но сильно замедляет сжатие, поскольку $\frac{\gamma}{\Omega} \sim \Omega \tau_d \ll 1$. Рассмотренный случай соответствует медленному сжатию пыли, диффундирующей сквозь газ. Согласно нашей оценке, амплитуда возмущений плотности газа на 5–6 порядков меньше амплитуды плотности пыли в случае гравитационной неустойчивости. Это означает, что гравитационная неустойчивость происходит в пыли, а газ гораздо медленнее следует за пылью. Такой вариант сжатия для невращающейся бесконечной среды, состоящей из пыли и газа, рассмотрен в работе (Spigel, 1976). В принципе возможен и вариант сжатия, когда пыль и газ двигаются вместе, и их относительным движением можно пренебречь. По нашей оценке для частиц сантиметровых размеров при $r = 1$ а. е. и при экмановской толщине диска этот случай может реализовываться, если $\varepsilon > 2,5 \times 10^3$, то есть при плотности пыли на два порядка больше, чем ρ^* .

Результаты расчетов и оценка масс пылевых сгущений. В численных расчетах было принято, что радиальная зависимость поверхностной плотности и температуры в протопланетном диске определяется соотношениями (4.9) и (4.10). Величины обезразмеренных инкрементов $\Gamma = \gamma / \Omega$ гравитационной неустойчивости в зависимости от длины волны возмущений рассчитывались по формуле (4.36). Результаты вычислений при значении отношения плотности пыли к плотности газа $\varepsilon = 160$, соответствующего про-

странственной («размазанной») плотности пыли $\bar{\rho}_d = 2,2\rho^*$, представлены на рис. 4.6. На том же рисунке для сравнения штриховыми линиями показаны вычисления для случая, когда возмущения в газе не учитываются (газ обращается по невозмущенным круговым орбитам). Предполагалось, что все частицы имеют одинаковое среднее значение диаметра d . Были рассмотрены варианты с $d = 1$ см и $d = 10$ см.

В табл. 4.1 представлены результаты вычислений для наибольшего инкремента сжатия $\Gamma_{\max} = \gamma_{\max} / \Omega$, соответствующего характерному времени сжатия $t_c = (2\pi\Gamma_{\max})^{-1}$ в оборотах вокруг Солнца (в годах), соответствующие массы сгущений, время убегания частиц из сгущений из-за разброса в размерах, и некоторые другие связанные с этими величинами характеристики. Через λ_m обозначена длина волны, соответствующая максимальному значению инкремента Γ_{\max} . Массы сгущений, которые образовались бы при сжатии рассматриваемых кольцевых возмущений, оценивались по формуле:

$$M_c = \sigma_d \lambda_m^2. \quad (4.38)$$

Результаты расчетов приводят к выводу, что частицы большего размера приобретают меньшую случайную скорость в турбулентном газе из-за того, что сила трения, приходящаяся на единицу массы, уменьшается с увеличением размера частицы. С уменьшением случайных скоростей максимум инкремента приходится на меньшую длину волны возмущения. Поскольку массу сгущения мы оцениваем по формуле (4.38), получается, что при большем среднем размере пылевых частиц масса фрагмента, образующегося при гравитационной неустойчивости, оказывается меньше. Длины волн, на которые приходится максимум инкремента, не сильно отличаются друг от друга, поэтому наиболее вероятные значения масс сгущений получаются одного порядка.

В случае степенного распределения частиц по размерам из-за различия скоростей радиального дрейфа частиц в газе происходит разуплотнение сгущения. Мы приближенно оценили эффект, заменив степенной закон распределения масс с показателем $q = 11/6$ бимодальным распределением, в котором половина массы находится в телах с диаметром $2d$ и половина в телах с диаметром $d/2$. Скоростью убегания частиц из образующегося сгущения считалась скорость частиц относительно скорости их центра масс.

$$w_{scat} = \frac{|u_{d1r} - u_{d2r}|}{2}, \quad (4.39)$$

где u_{d1r} и u_{d2r} – скорости радиального дрейфа для двух популяций.

Время, за которое частицы покидают кольцевое возмущение с длиной волны λ , движущееся со скоростью центра масс, оценивалось как:

$$t_{scat} = \frac{\lambda}{w_{scat}}. \quad (4.40)$$

С целью сравнения с характерным временем сжатия возмущений величины t_{scat} (в годах) приведены в табл. 4.1. Как видим, полученное по инкременту характерное время гравитационного сжатия сгущения для частиц с размерами от 1 см до 20 см оказывается на порядок меньше времени разуплотнения и на два порядка меньше времени радиального дрейфа частиц к Солнцу. Поэтому указанные процессы не могут помешать гравитационному сжатию сгущений.

Для расчета значения критической (маргинальной) плотности пыли ρ_{cr} , при которой происходит переход от устойчивости к гравитационной неустойчивости, нужно решить систему уравнений:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial k} = 0, \quad \Gamma = 0. \quad (4.41)$$

Взяв Γ согласно формуле (4.36), приходим к системе уравнений:

$$\begin{aligned} -kV_d^2 + \frac{\pi G \sigma_d}{(1 + kh_d)^2} &= 0, \\ -k^2 V_d^2 + \frac{2\pi G k \sigma_d}{(1 + kh_d)} - \Omega^2 \left(\frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \right) &= 0. \end{aligned} \quad (4.42)$$

Решения этой системы уравнений дают значения σ_{cr} и k_{cr} . Через эти величины можно выразить ρ_{cr} и λ_{cr} и найти массы сгущений, соответствующие критическому случаю возникновения гравитационной неустойчивости. Результаты вычислений приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Критические значения плотности пыли, длины волны возмущения и соответствующие массы сгущений в зависимости от диаметра частиц

d (см)	1	2	4	10	20
ρ_{cr}	$1,21 \rho^*$	$1,18 \rho^*$	$1,13 \rho^*$	$0,929 \rho^*$	$0,731 \rho^*$
ε_{cr}	88	86	82	67	53
λ_{cr}	$9,6 h_d$	$9,3 h_d$	$8,8 h_d$	$6,7 h_d$	$4,6 h_d$
M_c (г)	$4,3 \times 10^{20}$	$4,0 \times 10^{20}$	$3,4 \times 10^{20}$	$1,6 \times 10^{20}$	$0,6 \times 10^{20}$

Для рассмотренных случаев критическая плотность примерно вдвое меньше принятой нами плотности пыли $\tilde{\rho}_d = 2,2 \rho^*$. Изменение ожидаемой массы сгущений меньше – не превышает 20 %, причем для субдисков с частицами диаметром меньше 10 см масса сгущений выросла, для субдисков с частицами диаметром больше 10 см она уменьшилась.

Как следует из неравенства (4.31), длина волны, при которой возможна гравитационная неустойчивость, в рассматриваемом нами случае не может превышать $\lambda_{max} = 11,3\pi h_d$. Этому значению соответствует максимальная масса сгущения $M_{max} = 1,1 \times 10^{22}$ г в случае $V_d = 0$ (в отсутствии турбулентности). Приравняв нулю выражение (4.36) для Γ , найдем минимальное и максимальное значение длины возмущений, при которых происходит переход к гравитационной неустойчивости. Этим значениям соответствуют массы сгущений $1,1 \times 10^{20}$ г $< M < 8,5 \times 10^{21}$ г при размере твердых частиц $d = 1$ см и $3,4 \times 10^{19}$ г $< M < 1 \times 10^{22}$ г при $d = 10$ см. Таким образом, возможный разброс масс сгущений не превышает двух порядков. Если же гравитационная неустойчивость успевает развиваться при $\tilde{\rho}_d$, близком к ρ_{cr} , то такого разброса масс сгущений нет, и массы сгущений близки к M_c .

Оценивая в целом результаты наших расчетов, можно сделать вывод, что в околосолнечном пылегазовом субдиске, образующемся при оседании пыли, присутствие газа мало изменяет критическую плотность пылевого континуума, ответственного за гравитационную неустойчивость, по сравнению со случаем полного отсутствия газа. Однако при наличии газа на 1–2 порядка замедляется сжатие образующегося сгущения. Наиболее вероятные массы образующихся сгущений составляют $M_c \sim 10^{20}$ г для субдиска с размерами частиц $d = 10$ см и $M_c \sim 10^{21}$ г для субдиска с размерами частиц $d = 1$ см, массы наибольших сгущений не превышают 10^{22} г. Характерные времена сжатия составляют $t_c \sim 1$ года для субдиска с размером частиц $d = 10$ см и $t_c \sim 10^2$ лет для субдиска с $d = 1$ см.

Заключение

Образование планетных систем и зарождение биосферы относятся к фундаментальным проблемам науки. По современным представлениям Солнечная система сформировалась из первоначального газопылевого диска в сложном процессе многоэтапной эволюции, оказавшей, в частности, решающее влияние на возникновение условий для появления жизни на Земле. Поэтому изучение внутренней структуры диска и термодинамических условий в нем имеет определяющее значение при рассмотрении космохимических следствий, в особенности фазового и компонентного состава планет и других тел Солнечной системы как основы формирования природных комплексов на планетах.

Именно на эти этапы ранней эволюции протопланетного диска нацелены исследования, проводимые авторами настоящей работы. Математическое моделирование является, по существу, единственным методом, позволяющим реконструировать соответствующие процессы с учетом ограничений, накладываемых доступными наблюдательными данными эволюции околозвездных дисков на разных стадиях, а также космохимическими данными, прежде всего о веществе наиболее примитивных космических тел – комет, астероидов, метеоритов и др.

Сценарий такой эволюции включает в себя аккрецию на диск протозвездного вещества и его температурное фракционирование, последовательное образование фаз в гетерогенной системе солнечного состава при ее охлаждении, сжатие и уплотнение диска вплоть до возникновения гравитационной неустойчивости пылевого субдиска, образующегося в экваториальной плоскости, образование первичных пылевых кластеров, служащих основой зародышей планет.

Очевидно, столь сложный характер процессов требует, прежде всего, разработки адекватной теоретической основы, на базе которой строятся упомянутые модели. Авторами разработан оригинальный подход с использованием методов механики гетерогенных сред, позволяющий учесть динамические процессы взаимодействия турбулизованного газа и пыли, процессы коагуляции частиц, возникновение когерентных упорядоченностей на фоне хаотических движений в крупномасштабных турбулентных структурах, а также влияние гидродинамической спиральности на эволюцию турбулентности в аккреционном диске.

К сожалению, на данном этапе провести исследования в полном объеме, отвечающем этим теоретическим разработкам, невозможно, поэтому численные модели строятся с использованием целого ряда упрощений. В настоящей работе проведено компьютерное моделирование структуры и ранней эволюции околозвездного протопланетного диска, исходя из упрощенной, но достаточно полной постановки задачи с учетом астрономических и космо-

химических ограничений, отвечающих современным представлениям об околозвездных дисках. Модели нескольких последовательных этапов эволюции охватывают стадию образования диска вокруг протосолнца и последующую эволюцию вязкого диска вокруг молодого Солнца, проходящего стадию Т Тельца, вплоть до начала образования допланетных пылевых сгущений в плотном пылевом слое. В результате расчетов получены распределения термодинамических параметров, что позволило подробно исследовать тепловую эволюцию диска.

Согласно рассчитанным моделям, эволюция околозвездного протопланетного диска до образования обогащенного пылью субдиска занимала от 1 до 2 млн лет, и затем в течение ~ 0,1 млн лет происходило сжатие субдиска и образование в нем пылевых сгущений. Температура сначала повышалась на стадии образования диска, достигая на расстоянии 1 а. е. температуры испарения магнезиальных силикатов и железа (≥ 1400 К), затем в процессе вязкой эволюции диска температура понижалась. При этом в области образования планет земной группы она оставалась всегда существенно выше температуры конденсации H_2O . В зоне образования Земли и Венеры в экваториальной плоскости диска, вблизи которой концентрируется твердое вещество и наиболее интенсивно идут реакции между твердым допланетным веществом и газом, температура не опускалась ниже 300–500 К в течение всего рассмотренного периода эволюции вплоть до образования крупных (1–10 см) твердых частиц (из исходных пылевых частиц микронных размеров) и объединения их в кластеры планетных размеров, но с первоначально низкой плотностью. Космохимическим следствием таких высоких температур на рассмотренной стадии эволюции протопланетного диска было достаточно восстановленное, безводное состояние твердой фазы вещества в зоне формирования Земли и Венеры, отличающееся от вещества углистых (CI) хондритов отсутствием гидросиликатов и летучих органических соединений. В то же время тугоплавкие органические соединения могли сохраниться в зоне формирования этих планет. Вероятно, содержащиеся в Земле летучие были добавлены к этому протовеществу на более поздней стадии путем миграции тел разных размеров из внешней части Солнечной системы.

Динамическим следствием построенных моделей является обоснование возможности гравитационной неустойчивости пылегазового субдиска как в области образования планет земной группы, так и в области планет-гигантов. В субдиске и образовавшихся в результате такой неустойчивости сгущениях, вероятно, происходил постепенный рост частиц, достигавших размеров от 1 до 10 см (то есть от гальки до булыжника). Моделирование позволило оценить массы сгущений (кластеров). В зоне образования Земли и планет земной группы массы оказались в

пределах от 10^{20} г до 10^{22} г, что соответствует массам крупных астероидов с радиусами от нескольких десятков до сотни километров. Большой интерес, в качестве задачи на перспективу, представляет изучение дальнейшей эволюции первичных сгущений, скорость и степень их дальнейшего объединения при столкновениях и уплотнения.

Таким образом, предложенный нами комплексный модельный подход дает возможность проследить несколько важных этапов образования газопылевого диска вокруг протосолнца и его дальнейшую динамическую, термическую и космохимическую эволюцию, включающую стадии конденсации и уплотнения допланетного вещества, вплоть до образования пылевых кластеров, служащих зародышами при формировании планетезималей и в дальнейшем планетных тел. Модель является самосогласованной и не противоречит имеющимся наблюдательным данным.

Проведенное исследование, предусматривающее на последующих этапах глубокие теоретические разработки, включая учет магнитогидродинамических эффектов, более полный анализ термических и космохимических процессов в протопланетном диске и повышение эффективности компьютерного моделирования, открывает широкие перспективы дальнейшего совершенствования моделей происхождения и эволюции Солнечной системы, что имеет ключевое значение для решения проблемы зарождения земной биосферы.

Литература

- Вайнштейн С. И., Зельдович Я. Б., Рузмайкин А. А. (1980) Турбулентное динамо в астрофизике. М.: Наука. 352 с.
- Витязев А. В., Печерникова Г. В., Сафронов В. С. (1990) Планеты земной группы. М.: Наука. 296 с.
- Волощук В. М. (1984) Кинетическая теория коагуляции. М.: Гидрометиздат. 283 с.
- Галимов Э. М., Кривцов А. М., Забродин А. В. и др. (2005) Динамическая модель образования системы Земля–Луна // Геохимия. № 11. С. 1139–1150.
- Генкин И. Л., Сафронов В. С. (1975) Неустойчивость вращающихся гравитирующих систем с радиальными возмущениями // Астрон. журн. Т. 52. Вып. 2. С. 306–315.
- Гирифельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. (1961) Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ. 930 с.
- Горькавый Н. Н., Фридман А. М. (1994) Физика планетных колец. М.: Наука. 348 с.
- Гуревич Л. Э., Лебединский А. И. (1950) Об образовании планет. I. Гравитационная конденсация // Изв. АН СССР. Сер. физ. Т. 14. № 6. С. 765–775.
- Дорофеева В. А., Макалкин А. Б. (2004) Эволюция ранней солнечной системы // Космохимические и физические аспекты. М.: URSS. 288 с.
- Колесниченко А. В. (2004) О синергетическом механизме возникновения когерентных структур в континуальной теории развитой турбулентности // Астрон. вестн. Т. 38. № 5. С. 405–427.
- Колесниченко А. В. (2001) Максимов В. М. Обобщенный закон фильтрации Дарси как следствие соотношений Стефана-Максвелла для гетерогенной среды // Математическое моделирование. Т. 13. № 1. С. 3–25.
- Колесниченко А. В., Маров М. Я. (2006) Основы механики гетерогенных сред в окосолнечном допланетном облаке: влияние твердых частиц на турбулентность в диске // Астрон. вестн. Т. 40. № 1. С. 2–62.
- Колесниченко А. В., Маров М. Я. (2007) О влиянии спиральности на эволюцию турбулентности в солнечном протопланетном облаке // Астрон. вестн. Т. 41. № 1. С. 3–43.
- Колесниченко А. В., Маров М. Я. (2008) Термодинамическая модель МГД-турбулентности и некоторые ее приложения к аккреционным дискам // Астрон. вестн. Т. 42. № 3. С. 1–33.
- Колмогоров А. Н. (1941) Локальная структура турбулентности в несжимаемой жидкости при очень больших числах Рейнольдса // ДАН СССР. Т. 30. С. 299–303.
- Колмогоров А. Н. (1962) Уточнение представлений о локальной структуре турбулентности в несжимаемой вязкой жидкости при больших числах Рейнольдса // Mécanique de la turbulence: Colloq. Intern. CNRS, Marseille, août-sept. 1961 / На рус. и фр. яз. Paris. P. 447–458.
- Краузе Ф., Рэдлер К.-Х. (1984) Магнитная гидродинамика средних полей и теория динамо. М.: Мир. 315 с.
- Кусков О. Л., Дорофеева В. А., Кронрод В. А., Макалкин А. Б. (2007) Системы Юпитера и Сатурна: формирование, состав и внутреннее строение крупных спутников. М.: URSS.
- Макалкин А. Б. (2003) Проблемы эволюции протопланетных дисков // Современные проблемы механики и физики космоса / Под ред. В. С. Авдуевского, А. В. Колесниченко. М.: Физматлит. С. 402–446.
- Макалкин А. Б. (2004) Особенности эволюции вязкого протопланетного окосолнечного диска // Астрон. вестн. Т. 38. № 6. С. 559–576.
- Макалкин А. Б., Дорофеева В. А. (1991) Температуры в протопланетном диске. Модели, ограничения, следствия для планет // Физика Земли. № 8. С. 34–51.
- Макалкин А. Б., Дорофеева В. А. (1995) Строение протопланетного аккреционного диска вокруг Солнца на стадии Т Тельца. I. Исходные данные, уравнения и методы построения моделей // Астрон. вестн. Т. 29. № 2. С. 99–122.
- Макалкин А. Б., Дорофеева В. А. (1996) Строение протопланетного аккреционного диска вокруг Солнца на стадии Т Тельца. II. Результаты расчета моделей // Астрон. вестн. Т. 30. № 6. С. 496–513.
- Макалкин А. Б., Дорофеева В. А. (2006) Модели протоспутникового диска Сатурна: условия образования Титана // Астрон. вестн. Т. 40. № 6. С. 483–498.
- Макалкин А. Б., Зиглина И. Н. (2004) Образование планетезималей в транснептуновой области протопланетного диска // Астрон. вестн. Т. 38. № 4. С. 330–343.
- Масевич А. Г., Тутуков А. В. (1988) Эволюция звезд: теория и наблюдения. М.: Наука. 280 с.
- Низматуллин Р. И. (1978) Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука. 336 с.
- Пригожин И., Дефей Р. (1966) Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука. 509 с.

- Сафронов В. С. (1969) Эволюция допланетного облака и образование Земли и планет. М.: Наука, 244 с.
- Сафронов В. С. (1994) Рост планетезималей в транснептуновой зоне // *Астрон. вестн.* Т. 28. № 6. С. 3–9.
- Стигел Е. А. (1976) Некоторые гидродинамические проблемы в космогонии. В сб. «Происхождение солнечной системы». М.: Мир. С. 234–255.
- Старр В. (1971) Физика явлений с отрицательной вязкостью. М.: Мир. 259 с.
- Стернин Л. Е., Маслов Б. Н., Шрайбер А. А., Подвысоцкий А. М. (1980) Двухфазные моно- и полидисперсные течения газа с частицами. М.: Машиностроение. 171 с.
- Сурдин В. Г. (2001) Рождение звезд. М.: URSS. 264 с.
- Фридман Ф. М. (1989) К динамике вязкой дифференциально вращающейся гравитирующей среды // *Письма в Астрон. журн.* Т. 15. № 12. С. 1122–1130.
- Хлопков Ю. И., Жаров В. А., Горелов С. Л. (2002) Когерентные структуры в турбулентном пограничном слое. М.: МФТИ. 267 с.
- Шакура Н. И. (1972) Дискосая модель аккреции газа релятивистской звездой в тесной двойной системе // *Астрон. журн.* Т. 49. С. 921–929.
- Шрайбер А. А., Милютин В. Н., Яценко В. П. (1987) Турбулентные течения газозвеси. Киев: Наук. думка. 239 с.
- Adams F., Shu F. (1985) Infrared emission from protostars // *Astrophys. J. V.* 296. P. 655–669.
- Alexander R. D., Clarke C. J., Pringle J. E. (2006) Photoevaporation of protoplanetary discs – II. Evolutionary models and observable properties // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* V. 369. P. 229–239.
- Alexander C. M. O'D., Boss A. P., Keller L. P., Nuth J. A., et al. (2007) Astronomical and meteoritic evidence for the nature of interstellar dust and its processing in protoplanetary disks // *Protostars and Planets V* / Eds Reipurth B., Jewitt D., and Keil K. University of Arizona Press, Tucson. P. 801–813.
- Alibert Y., Mordasini C., Benz W., Winisdoerffer C. (2005) Models of giant planet formation with migration and disc evolution // *Astron. Astrophys.* V. 434. P. 343–353.
- Anders E., Grevesse N. (1989) Abundances of the elements – Meteoritic and solar // *Geochim. Cosmochim. Acta.* V. 53. P. 197–214.
- Andrews S. M., Williams J. P. (2005) Circumstellar dust disks in Taurus-Auriga: The submillimeter perspective // *Astrophys. J. V.* 631. P. 1134–1160.
- Armitage P. J., Livio M., Pringle J. E. (2001) Episodic accretion in magnetically layered protoplanetary disks // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* V. 324. P. 705–711.
- Aspin C., Beck T. L., Reipurth B. (2008) V1647 Orionis: One year into quiescence // *Astron. J. V.* 135. P. 423–440.
- Bacciotti F., Ray T. P., Eisloffel J., et al. (2003) Observations of jet diameter, density and dynamics // *Astrophys. Space Sci.* V. 287. P. 3–13.
- Balbus S. A., Hawley J. F. (1991) A powerful local shear instability in weakly magnetized disks. I. Linear analysis // *Astrophys. J. V.* 376. P. 214–222.
- Balbus S. A., Hawley J. F. (1998) Instability, turbulence and enhanced transport in accretion disks // *Rev. Mod. Phys.* V. 70, P. 1–53.
- Barge P., Sommeria J. (1995) Did planet formation begin inside persistent gaseous vortices? // *Astron. Astrophys.* V. 295. P. L1–L4.
- Beckwith S. V. W., Henning T., Nakagawa Y. (2000) Dust properties and assembly of large particles in protoplanetary disks // *Protostars and Planets IV* / Eds Mannings V., Boss A. P., Russell S. S. Tucson: Univ. of Arizona Press. P. 533–558.
- Beckwith S. V. W., Sargent A. I. (1996) Circumstellar disks and the search for neighboring planetary systems // *Nature.* V. 383. P. 139–144.
- Beckwith S. V. W., Sargent A. I., Chini R. S., Gusten R. (1990) A survey for circumstellar disks around young stellar objects // *Astron. J. V.* 99. P. 924–945.
- Bell K. R., Cassen P. M., Wasson J. T., Woolum D. S. (2000) The FU Orionis phenomenon and solar nebula material // *Protostars and Planets IV* / Eds Mannings V., Boss A. P., Russell S. S. Tucson: Univ. Arizona Press. P. 897–924.
- Belloche A., Hennebelle P., André P. (2006) Strongly induced collapse in the Class 0 protostar NGC 1333 IRAS 4A // *Astron. Astrophys.* V. 453. P. 145–154.
- Bisnovaty-Kogan G. S., Lovelace R. V. E. (2001) Advective accretion disks and related problems including magnetic fields // *New astron. Rev.* V. 45. P. 663–742.
- Blum J., Wurm G. (2000) Experiments on sticking, restructuring and fragmentation of preplanetary dust aggregates // *Icarus.* V. 143. P. 138–146.
- Boekel R. van, Min M., Waters L. B. F. M., et al. (2005) A 10 μm spectroscopic survey of Herbig Ae star disks: Grain growth and crystallization // *Astron. Astrophys.* V. 437. P. 189–208.
- Calvet N., Hartmann L., Strom S. E. (2000) Evolution of disk accretion // *Protostars and Planets IV* / Eds Mannings V., Boss A. P., Russell S. S. Tucson: Univ. of Arizona Press. P. 377–400.
- Calvet N., D'Alessio P., Hartmann L., et al. (2002) Evidence for a developing gap in a 10 Myr old protoplanetary disk // *Astrophys. J. V.* 568. P. 1008–1016.
- Canup R. M., Ward W. R. (2002) Formation of the Galilean satellites: Condition of accretion // *Astron. J. V.* 124. P. 3404–3423.
- Cassen P. (1994) Utilitarian models of the solar nebula // *Icarus.* V. 112. P. 405–429.
- Cassen P. (2001) Nebular thermal evolution and the properties of primitive planetary materials // *Meteorit. Planet. Sci.* V. 36. P. 671–700.
- Cassen P., Summers A. (1983) Models of the formation of the solar nebula // *Icarus.* V. 53. P. 26–40.
- Chiang E. I. (2004) Dust in Protoplanetary Disks // *Astrophysics of Dust.* ASP Conference Series. V. 309. Proceed. Conf. 26–30 May. 2003. Estes Park. Colorado / Eds Witt A. N., Clayton G. C., Draine B. T. 2004. P. 213.
- Chick K. M., Cassen P. (1997) Thermal processing of interstellar dust grains in the primitive solar environment // *Astrophys. J. V.* 477. P. 398–409.
- Chick K. M., Pollack J. B., Cassen P. (1996) The transport of thermal radiation in a protostellar envelope // *Astrophys. J. V.* 461. P. 956–971.
- Ciardi D. R., Telesco C. M., Packham C., et al. (2005) Crystalline silicate emission in the protostellar binary Serpens SVS 20 // *Astrophys. J. V.* 629. P. 897–902.
- Cieza L. A., Kessler-Silacci J. E., Jaffe D. T., et al. (2005) Evidence for J- and H-band excess in classical T Tauri stars and the implications for disk structure and estimated ages // *Astrophys. J. V.* 635. P. 422–441.
- Coradini A., Federico C. (1981) Magni G. Formation of planetesimals in an evolving protoplanetary disk // *Astron. Astrophys.* V. 98. P. 173–185.

- Cuzzi J. N., Dobrovolskis A. R., Champney J. M. (1993) Particle-gas dynamics in the midplane of a protoplanetary nebula // *Icarus*. V. 106. P. 102–134.
- Cuzzi J. N., Weidenschilling S. J. (2006) Particle-gas dynamics and primary accretion meteorites and the early Solar System II / Eds Lauretta D. S., McSween H. Y. Jr. Tucson: Univ. of Arizona Press. P. 353–381.
- de Pater I., Lissauer J. J. (2004) *Planetary sciences*. Cambridge: Cambridge University Press. 528 p.
- Dobrovolskis A. R., Dacles-Mariani J. S., Cuzzi J. N. (1999) Production and damping of turbulence by particles in the solar nebula // *J. Geophys. Res.* V. 104. No. E12. P. 30 805–30 815.
- Dominik C., Tielens A. G. G. M. (1997) The physics of dust coagulation and the structure of dust aggregates in space // *Astrophys. J. V.* 480. P. 647–673.
- Donati J.-F., Paletou F., Bouvier J., Ferreira J. (2005) Direct detection of a magnetic field in the innermost regions of an accretion disk // *Nature*. V. 438. Issue 7067. P. 466–469.
- Dubrulle B. (1993) Differential rotation as a source of angular momentum transfer in the solar nebula // *Icarus*. V. 106. P. 59–76.
- Dubrulle B., Morfill G., Sterzic M. (1995) The dust subdisk in the protoplanetary nebula // *Icarus*. V. 114. P. 237–246.
- Dullemond C. P., Hollenbach D., Kamp I., D'Alessio P. (2007) Models of the structure and evolution of the protoplanetary disks // *Protostars and Planets V* / Eds Reipurth B., Jewitt D., Keil K. Tucson: Univ. Arizona Press. P. 555–572.
- Dullemond C. P., Natta A., Testi L. (2006) Accretion in protoplanetary disks: the imprint of core properties // *Astrophys. J. V.* 645. P. L69–L72.
- Dutrey A., Guilloteau S., Ho P. (2007) Interferometric spectro-imaging of molecular gas in protoplanetary disks // *Protostars and Planets V* / Eds Reipurth B., Jewitt D., Keil K. Tucson: Univ. of Arizona Press. P. 495–506.
- Eisner J. A., Carpenter J. M. (2006) Massive protoplanetary disks in the Trapezium region // *Astrophys. J. V.* 641. P. 1162–1171.
- Eisner J. A., Hillenbrand L. A., Carpenter J. M., Wolf S. (2005) Constraining the evolutionary stage of Class I protostars: Multiwavelength observations and modeling // *Astrophys. J. V.* 635. P. 396–421.
- Engler A., Varela M. E., Kurat G., Ebel D., Sylvester P. (2007) The origin of non-porphyrinic pyroxene chondrules in UOCs: Liquid solar nebula condensates? // *Icarus*. V. 192. № 1. P. 248–286.
- Epstein P. S. (1924) On the resistance experienced by spheres in their motion through gases // *Phys. Rev.* V. 23. P. 710–733.
- Fegley B. (2000) Jr. Kinetics of gas-grain reactions in the solar nebula // *Space Science Reviews*. V. 92. P. 177–200.
- Fleming T., Stone J. (2003) Local magnetohydrodynamic models of layered accretion disks // *Astrophys. J. V.* 585. P. 908–920.
- Fridman A. M., Boyarchuck F. F., Bisikalo D. V., et al. (2003) The collective mode and turbulent viscosity in accretion disks // *Physics Letters A*. V. 317. P. 181–198.
- Garaud P., Barriere-Fouchet L., Lin D. N. C. (2005) Individual and collective behavior of dust particles in a protoplanetary nebula // *Astrophys. J. V.* 603. P. 292–306.
- Gibson E. K., Moore C. B., Lewis C. F. (1971) Total nitrogen and carbon abundance in carbonaceous chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 35. P. 599–604.
- Gilmour I. (2005) Structural and isotopic analysis of organic matter in carbonaceous chondrites // *Meteorites, Comets and Planets* / Ed. Davis A. M. Oxford: Elsevier-Pergamon. P. 269–290.
- Goldreich P., Ward W. R. (1973) The formation of planetesimals // *Astrophys. J. V.* 183. P. 1051–1061.
- Gooding J. L., Keil K. (1981) Relative abundances of chondrule primary textural types in ordinary chondrites and their bearing on conditions of chondrule formation // *Meteoritics*. V. 6. P. 17–43.
- Goodman J., Pindor B. (2000) Secular instability and planetesimal formation in the dust layer // *Icarus*. V. 148. P. 537–549.
- Goodwin S., Kroupa P., Goodman A., Burkert A. (2007) The fragmentation of cores and the initial binary population // *Protostars and Planets V* / Eds Reipurth B., Jewitt D., Keil K. Tucson: Univ. of Arizona Press. P. 133–147.
- Grossman L., Ebel D. S., Simon S. B. (2002) Formation of refractory inclusions by evaporation of condensate precursors // *Geochim. Cosmoch. Acta*. V. 66. N. 1. P. 145–161.
- Haisch K. E., Lada E. A., Lada C. J. (2001) Disk frequencies and lifetimes in young clusters // *Astrophys. J. V.* 553. P. L153–L156.
- Harker D. E., Woodward C. E., Wooden D. H. (2005) The dust grains from 9P / Tempel 1 before and after the encounter with Deep Impact // *Science*. V. 310. P. 278–280.
- Hersant F., Dubrulle B., Hure J.-M. (2005) Turbulence in circumstellar disks // *Astron. Astrophys.* V. 429. P. 531–542.
- Hollenbach D. J., Yorke H. W., Johnstone D. (2000) Disk dispersal around young stars // *Protostars and Planets IV* / Eds Mannings V., Boss A. P., Russell S. S. Tucson: Univ. of Arizona Press. P. 401–428.
- Honda M., Kataza H., Okamoto Y. K., et al. (2003) Detection of crystalline silicates around the T Tauri star Hen 3-600A // *Astrophys. J. V.* 585. P. L59–L63.
- Hubickyj O., Bodenheimer P., Lissauer J. J. (2005) Accretion of the gaseous envelope of Jupiter around a 5–10 Earth-mass core // *Icarus*. V. 179. P. 415–431.
- Hueso R., Guillot T. (2005) Evolution of protoplanetary disks: constraints from DM Tauri and GM Aurigae // *Astron. Astrophys.* V. 442. P. 703–725.
- Jessberger E. K. (1999) Rocky cometary particulates: Their elemental, isotopic and mineralogical ingredients // *Space Sci. Rev.* V. 90. Issue 1/2. P. 91–97.
- Jones A. P. (2001) Interstellar and circumstellar grain formation and survival // *Phil. Trans. R. Soc. Lon. A*. V. 359. P. 1961–1972.
- Kerridge J. F. (1993) What can meteorites tell us about nebular conditions and processes during planetesimal accretion? // *Icarus*. V. 106. P. 135–150.
- Kessler-Silacci J. E., Hillenbrand L. A., Blake G. A., Meyer M. R. (2005) 8–13 μm spectroscopy of young stellar objects: Evolution of the silicate feature // *Astrophys. J. V.* 622. P. 404–429.
- Kissel J. (1999) In situ measurements of evolved solids in space with emphasis on cometary particles // *Formulation and Evolution of Solids in Space* / Eds Greenberg J. M., Li A. Kluwer Academic Publishers. P. 427–445.
- Klahr H. H., Bodenheimer P. (2003) Turbulence in accretion disks: Vorticity generation and angular momentum transport via the global baroclinic instability // *Astrophys. J. V.* 582. P. 869–892.

- Klein R. I., Inutsuka S., Padoan P., Tomisaka K.* (2007) Current advances in the methodology and computational simulation of the formation of low-mass stars // *Protostars and Planets V* / Eds Reipurth B., Jewitt D., Keil K. Tucson: Univ. of Arizona Press. P. 99–116.
- Königl A., Pudritz R. E.* (2000) Disk winds and the accretion-outflow connection // *Protostars and Planets IV* / Eds Mannings V., Boss A. P., Russell S. S. Tucson: Univ. of Arizona Press. P. 759–788.
- Lagrange A.-M., Backman D. E., Artymovich P.* (2000) Planetary material around main-sequence stars // *Protostars and Planets IV* / Eds Mannings V., Boss A. P., Russell S. S. Tucson: Univ. of Arizona Press. P. 639–672.
- Larimer J. W.* (1973) Chemistry of the solar nebula // *Space Sci. Rev.* V. 15. P. 103–119.
- Lipschutz M. E., Biswas S., McSween H. J.* (1983) Chemical characteristics and origin of H chondrite regolith breccias // *Geochem. Cosmochem. Acta.* V. 47. P. 169–179.
- Lodders K.* (2003) Solar System abundances and condensation temperatures of the elements // *Astrophys. J.* V. 591. P. 1220–1247.
- Lodders K., Fegley B. (Jr)* *The planetary scientist's companion.* (1998) N.Y.-Oxford: Oxford University Press. 371 p.
- Lynden-Bell D., Pringle J. E.* (1974) The evolution of viscous discs and the origin of the nebular variables // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* V. 168. P. 603–637.
- MacPherson G. J.* (2005) Calcium-aluminum-rich inclusions in chondritic meteorites // *Meteorites, Comets and Planets* / Ed. Davis A. M. Elsevier-Perгамon, Oxford. P. 201–246.
- Makalkin A. B.* (1980) Possibility of formation of an initially inhomogeneous Earth // *Phys. Earth Planet. Inter.* V. 22. P. 302–312.
- Makalkin A. B.* (1994) Radial compaction of the dust subdisk in a protoplanetary disk as a possible way to gravitational instability // *Lunar Planet. Sci.* V. 25. P. 827–828.
- Makalkin A. B., Ziglina I. N., Dorofeeva V. A., Safronov V. S.* (1998) Structure of the protoplanetary disk embedded within the infalling envelope // *Planetary Systems: the Long View* / Eds Celnikier L., Tran Thanh Van J. France: Editions Frontieres. P. 73–76.
- Marov M. Ya., Kolesnichenko A. V.* (2003) *Mechanics of turbulence of multicomponent gases.* Kluwer Academic Publishers. 375 p.
- Meibom A., Krot A. N., Robert F., et al.* (2007) Nitrogen and carbon isotopic composition of the Sun inferred from a high-temperature solar nebular condensate // *Astrophys. J.* V. 656. P. L33–L36.
- Meyer M. R., Backman D. E., Weinberger A., Wyatt M. C.* (2007) Evolution of circumstellar disks around normal stars: placing our solar system in context // *Protostars and Planets V* / Eds Reipurth B., Jewitt D., Keil K. Tucson: Univ. of Arizona Press. P. 573–588.
- Moffatt H. K.* (1969) The degree of knottedness of tangled vortex lines // *J. Fluid Mech.* V. 35. P. 117–129.
- Moreau J. J.* (1961) Constantes d'un ilot tourbillonnaire en fluide parfait barotrope // *C. R. Acad. Sci. Paris.* V. 252. P. 2810–2812.
- Motoyama K., Yoshida T.* (2003) High accretion rate during Class 0 phase due to external trigger // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* V. 344. P. 461–467.
- Nakagawa Y., Sekiya M., Hayashi C.* (1986) Settling and growth of dust particles in a laminar phase of a low-mass solar nebula // *Icarus.* V. 67. P. 375–390.
- Natta A., Testi L., Calvet N. et al.* (2007) Dust in proto-planetary disks: properties and evolution // *Protostars and Planets V* // Eds Reipurth B., Jewitt D., Keil K. Tucson: Univ. of Arizona Press. P. 767–781.
- Padgett D., Brandner W., Stapelfeldt K. R. et al.* (1999) Hubble Space Telescope/Nicmos imaging of disks and Envelopes around very young stars // *Astron. J.* V. 117. P. 1490–1504.
- Palme H., Boyton W. V.* (1993) Meteoritic constraints on conditions in the solar nebula // *Protostars and Planets III* / Eds Levy E. H., Lunine J. I. Tucson: Univ. of Arizona Press. P. 979–1004.
- Palme H., Larimer J. W., Lipschutz M. E.* (1988) Moderately volatile elements // *Meteorites and the Early Solar System* / Eds Kerridge J. F., Mathews M. S. Tucson. Arizona: Univ. of Arizona Press. P. 436–461.
- Pasquini L., Bonifacio P., Randich S. et al.* (2004) Beryllium in turnoff stars of NGC 6397: early Galaxy spallation, cosmochronology and cluster formation // *Astron. Astrophys.* V. 426. P. 651–657.
- Petaev M. I., Wood J. A.* (1998) The condensation with partial isolation (CWPI) model of condensation in the solar nebula // *Meteoritics and Planetary sciences.* V. 33. P. 1123–1137.
- Pollack J. B., Hollenbach D., Beckwith S. B., Simonelly D. P.* (1994) Composition and radiative properties of grains in molecular clouds and accretion disks // *Astrophys. J.* V. 421. P. 615–639.
- Pollack J. B., Hubickyj O., Bodenheimer P. et al.* (1996) Formation of the giant planets by concurrent accretion of solids and gas // *Icarus.* V. 124. P. 62–85.
- Pudritz R. E., Ouyed R., Fendt C., Brandenburg A.* (2007) Disk winds, jets, and outflows: theoretical and computational foundations // *Protostars and Planets V* / Eds Reipurth B., Jewitt D., Keil K. Tucson: Univ. of Arizona Press. P. 277–294.
- Reipurth B., Jewitt D., Keil K. (eds)* (2007) *Protostars and planets V.* Tucson: Univ. of Arizona Press. 951 pp.
- Richard D., Zahn J.-P.* (1999) Turbulence in differentially rotating flow. What can be learned from the Couette-Taylor experiment // *Astron. Astrophys.* V. 347. P. 734–738.
- Roberge A., Lecavelier Des Etangs A., Vidal-Madjar, A.* (2006) Evidence for comet-like bodies around the 12 Myr old star β Pictoris // *Astrophysics in the Far Ultraviolet: Five Years of Discovery with FUSE ASP Conference Series.* Vol. 348. Proceed. Conf. 2–6 August 2004. Victoria. British Columbia. Canada / Eds Sonneborn G., Moos H., Andersson B-G. P. 294.
- Ruden S. P., Pollack J. B.* (1991) The dynamical evolution of the protosolar nebula // *Astrophys. J.* V. 375. P. 740–760.
- Ruzmaikina T. V., Makalkin A. B.* (1991) Formation and evolution of the rotoplanetary disk // *Planetary Sciences. American and Soviet Research* / Ed. Donahue T. M. Washington, D. C.: National Acad. Press. P. 44–60.
- Saxena S. K., Eriksson G.* (1986) Chemistry of the formation of terrestrial planets // *Advances in physical geochemistry.* N.Y.: Springer. V. 6.: Chemistry and physics of terrestrial planets. P. 30–105.
- Sekiya M., Nakagawa Y.* (1988) Settling of Dust Particles and Formation of Planetesimals // *Prog. Theor. Phys. Suppl.* V. 96, P. 141–150.

- Sekiya M., Takeda H.* (2003) Were planetesimals formed by dust accretion in the solar nebula? // *Earth Planets Space*. V. 55. P. 263–269.
- Sekiya M., Takeda H.* (2005) Does the gas flow through a porous dust aggregate help its growth in a protoplanetary disk? // *Icarus*. V. 176. P. 220–223.
- Setiawan J., Henning Th., Launhardt R. et al.* (2008) A young massive planet in a star-disk system // *Nature*. V. 451. Issue 7174. P. 38–41.
- Shakura N. I., Sunyaev R. A.* (1973) Black holes in binary systems. Observational appearance // *Astron. Astrophys.* V. 24. P. 337–353.
- Shu F.* (1977) Self similar collapse of isothermal spheres and star formation // *Astrophys. J.* V. 214. P. 488–497.
- Shukolyukov A., Lugmair G. W.* (2003) Chronology of asteroid accretion and differentiation // *Asteroids III*. / Eds Bottke W., Cellino A., Paolicchi P., Binzel R. P. Tucson: Univ. of Arizona Press. P. 687–695.
- Simonelly D. P., Pollack J. B., McKey C. P.* (1997) Radiative heating of interstellar grains falling toward the solar nebula: 1-D diffusion calculations // *Icarus*. V. 125. P. 261–280.
- Spergel D. N., Verde L., Peiris H. V.* (2003) First-year Wilkinson Microwave Anisotropy Probe (WMAP) observations: Determination of cosmological parameters // *Astrophys. J. Suppl. Series*. V. 148. P. 175–194.
- Steenbeck M., Krause F., Radler K.-H.* (1966) A calculation of the mean electromotive force in an electrically conducting fluid in turbulent motion, under the influence of Coriolis forces // *Z. Naturforsch.* V. 21a. P. 369–376.
- Stepinski T. F., Valageas P.* (1996) Global evolution of solid matter in turbulent protoplanetary disks. I. Aerodynamics of solid particles // *Astron. Astrophys.* V. 309. P. 301–312.
- Stepinski T. F., Valageas P.* (1997) Global evolution of solid matter in turbulent protoplanetary disks. II. Development of icy planetesimals // *Astron. Astrophys.* V. 319. P. 1007–1019.
- Stokes G. G.* (1851) On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums // *Trans. Camb. Phil. Soc.* V. 9. Pt. II. P. 8–106.
- Supulver K. D., Bridges F. G., Tiscareno S., Lievore J.* (1997) The sticking properties of water frost produced under various ambient conditions // *Icarus*. V. 129. P. 539–554.
- Takeuchi T., Lin D. N. C.* (2002) Radial flow of dust particles in accretion disks // *Astrophys. J.* V. 581. P. 1344–1355.
- Takeuchi T., Lin D. N. C.* (2003) Surface outflow in optically thick dust disks by radiation pressure // *Astrophys. J.* V. 593. P. 524–533.
- Tanga P., Babiano A., Dubrulle B.* (1996) Forming planetesimals in vortices // *Icarus*. V. 121. P. 158–170.
- Terebey S., Van Buren D., Brundage M., Hancock T.* (2006) The circumstellar structure of the Class I protostar TMC–1 (IRAS 04381+2540) from Hubble Space Telescope NICMOS data // *Astrophys. J.* V. 637. P. 811–822.
- Tielens A. G. G. M.* (1998) Interstellar depletions and the life cycle of interstellar dust // *Astrophys. J.* V. 499. P. 267–272.
- Toomre A.* (1964) On the gravitational stability of a disk of stars // *Astrophys. J.* V. 139. P. 1217–1238.
- Varela M. E., Kurat G., Zinner E.* (2006) The primary liquid condensation model and the origin of barred olivine chondrules // *Icarus*. V. 184. N. 2. P. 344–364.
- Völk H. J., Jones F. C., Morfill G. E., Röser S.* (1980) Collisions between grains in a turbulent gas // *Astron. Astrophys.* V. 85. P. 316–325.
- Ward W. R.* (2000) On planetesimal formation: The role of collective particle behavior // *Origin of the Earth and Moon / Eds Canup R. M., Righter K.* Tucson: Univ. of Arizona Press. P. 75–84.
- Wasson J. T.* (1985) *Meteorites: Their record of early solar-system history.* New York: W. H. Freeman and Co. 274 p.
- Watson D. M., Kemper F., Calvet N., et al.* (2004) Mid-infrared spectra of Class I protostars in Taurus // *Astrophys. J. Suppl.* V. 154.
- Weidenschilling S. J.* (1977) Aerodynamics of solid bodies in the solar nebula // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* V. 180. P. 57–70.
- Weidenschilling S. J.* (1980) Dust to planetesimals: Settling and coagulation in the solar nebula // *Icarus*. V. 44. P. 172–189.
- Weidenschilling S. J.* (1984) Evolution of grains in a turbulent solar nebula // *Icarus*. V. 60. P. 553–567.
- Weidenschilling S. J.* (2000) Formation of planetesimals and accretion of the terrestrial planets // *Space Sci. Rev.* V. 92. P. 295–310.
- Weidenschilling S. J.* (2006) Models of particle layers in the mid-plane of the solar nebula // *Icarus*. V. 181. P. 572–586.
- Whipple F. L.* (1972) *From plasma to planet.* London: Wiley. 211 p.
- White R. J., Greene T. P., Doppmann G. W., et al.* (2007) Stellar properties of embedded protostars // *Protostars and Planets V / Eds Reipurth B., Jewitt D., Keil K.* Tucson: Univ. of Arizona Press. P. 117–132.
- Wooden D., Desch S., Harker D., et al.* (2007) Comet grains and implications for heating and radial mixing in the protoplanetary disk // *Protostars and Planets V / Eds Reipurth B., Jewitt D., Keil K.* Tucson: Univ. of Arizona Press. P. 815–833.
- Wurm G., Paraskov G., Krauss O.* (2005) Growth of planetesimals by impacts at ~25 m/s // *Icarus*. V. 178. P. 253–263.
- Youdin A. N., Chiang E. I.* (2004) Particle pileups and planetesimal formation // *Astrophys. J.* V. 601. P. 1109–1119.
- Youdin A. N., Goodman J.* (2005) Streaming instabilities in protoplanetary disks // *Astrophys. J.* V. 620. P. 459–469.
- Youdin A. N., Shu F. H.* (2002) Planetesimal formation by gravitational instability // *Astrophys. J.* V. 580. P. 494–505.
- Zel'dovich Ya. B.* (1981) On the friction of fluids between rotating cylinders // *Proc. Roy. Soc. Lond.* V. A374. P. 299–312.
- Zubko V., Dwek E., and Arendt R. G.* (2004) Interstellar dust models consistent with extinction, emission, and abundance constraints // *Astrophys. J. Suppl.* V. 152. P. 211–249.

В РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ПРОИСХОЖДЕНИЯ И РАННЕЙ ЭВОЛЮЦИИ ЗЕМЛИ

В. В. Адушкин, А. В. Витязев, Г. В. Печерникова

*Институт динамики геосфер РАН
pechernikova@idg.chph.ras.ru*

Обсуждается последняя модификация стандартной модели образования Земли и планет Солнечной системы (СС). В начале статьи обсуждаются пересмотр и уточнение некоторых положений для моделей образования СС, к которым приводит рассмотрение формирования Солнца в области звездообразования в тесном окружении соседних молодых звезд. Приведены наши результаты по исследованию ионо- и магнитоторовых оболочек околозвездных протопланетных дисков. Эти результаты позволяют предложить решение старой проблемы о потере вещества протопланетного диска до 90 % его начальной массы. Обсуждается обобщение классической задачи о темпе роста Земли и планет (с новыми оценками), позволяющими согласовать результаты как по долгоживущим (уран-свинцовым), так и короткоживущим (гафний-вольфрам) космохронометрам. Далее обсуждается модель ранней эволюции Земли, учитывающая как новые динамические оценки, так и последние геохимические данные (древнейшие австралийские цирконы, реликтовая плеяда ксенона). В заключение кратко рассмотрен ряд проблем ранней Земли, по которым пока не удается получить удовлетворительного решения.

Введение

Модели ранней Земли основываются на нашем понимании процессов, приведших к формированию Земли и планет. Предлагавшиеся модели «огненно-жидкой» и конкурентной «холодной» первичной Земли базировались на тех или иных космогонических представлениях, появившихся после знаменитой гипотезы Канта–Лапласа.

В 70–80 гг. прошлого века благодаря совместным усилиям российской (московской), японской, американской и европейской школ была построена так называемая «стандартная модель происхождения Солнечной системы» (СМПСС). Ее описание можно найти в (*Nayashi et al.*, 1985; *Витязев и др.*, 1990), более поздних обзорах, включая Wikipedia. В статье она представлена схематически, как часть новой более общей модели (рис. 2).

Первый раздел посвящен обобщенному подходу к исследованию происхождения околозвездных протопланетных систем в гигантских молекулярных облаках. Здесь мы обсудим разные возможности для молодой СС, формирующейся в тесном окружении других молодых звезд (*Pechernikova, Vityazev*, 2007).

Во втором разделе вводятся новые понятия – плазменные оболочки газопылевых дисков около мо-

лодых звезд – «ионоторы» и «магнитоторы». Поскольку к системе уравнений гравитационной гидродинамики добавляется система уравнений Максвелла для ионизированной среды, модификация стандартной модели названа нами «Гравитационно-магнитогидродинамической моделью». В этом разделе, по сути, предлагается принципиальное решение старой проблемы о потере первичным газопылевым диском более 90 % его первоначальной массы.

В третьем разделе кратко обсуждаются новые оценки в проблеме образования первичных тел из разреженных сгущений. Делается вывод о возможности пролонгированной коэволюции твердых тел и сгущений. Основное содержание этого раздела – полученное нами уточнение формулы для темпа роста планет. Полученная короткая шкала роста твердых планет на ранней стадии позволяет интерпретировать показания Hf-W-геохронометра как указание на плавление и дифференциацию в родительских планетези-малых в первые миллионы лет жизни СС. С другой стороны, подтверждена оценка общей длительности завершающего этапа роста Земли – 100 млн лет.

Четвертый раздел посвящен описанию агрегированной модели ранней Земли. Мы продолжаем придерживаться полученного нами ранее вывода о том, что Земля не была никогда ни «огненно-жидкой», ни «холодной». Нагреваемая ударами падающих тел, масса крупнейших из которых может на заключительных стадиях составлять до 1 % от массы планеты, растущая планета временами имеет гигантские очаги расплавов. В этих гигантских подземных, но

Исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ (проект 02-02-17369) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 18 «Проблемы зарождения биосферы Земли и ее эволюции».

все же локальных, морях магмы должна происходить дифференциация. При определенных условиях, описываемых критерием «теплого взрыва», энергии гравитационной дифференциации становится достаточно, чтобы дифференциация перешла в глобальную. Обсуждаются процессы формирования примитивных атмосферы и гидросферы. Здесь же приводится сводная схема блоков, составляющих референц-модель ранней эволюции Земли (рис. 6).

В последнем заключительном разделе обсуждаются остающиеся нерешенными основные проблемы моделей ранней Земли. Обсуждение проводится последовательно в соответствии с публикуемыми нами впервые схемами формирования СС (рис. 2) и агрегированной модели ранней эволюции Земли (рис. 6). Имея в виду общую направленность сборника, мы сочли необходимым ограничиться минимумом формул, отсылая читателя к соответствующим подробным работам.

1. Формирование Солнечной системы в комплексе звездообразования

Более полувека назад астрофизики пришли к согласию, что звезды рождаются в гигантских комплексах галактических молекулярных облаков. Часть такого комплекса современного звездообразования, одного из тысяч в нашей Галактике, является знаменитая туманность Ориона (M42). Этот комплекс звездообразования ввиду его близости (менее 500 парсек) изучается методами всеволновой астрофизики уже десятки лет. Кроме того, он считается весьма типичным для современной Галактики, где и 5 млрд лет назад тоже шло звездообразование. Коротко о характеристиках M42.

Туманность Ориона – пример «звездных ясель», где наблюдаются молодые звезды. Наблюдения показали в пределах центральной части туманности приблизительно 700 звезд в различных стадиях формирования. Туманность имеет диаметр около 7 пк и сама является частью намного большей туманности, которая известна как Комплекс молекулярных облаков Ориона.

В центре туманности Ориона расположено молодое рассеянное звездное скопление, известное как Трапеция, которое содержит группу из 4 ярчайших О-В звезд с «младенческими» возрастами от 10 до 300 тыс. лет. Трапеция может быть компонентом ассоциации приблизительно 2000 звезд в пределах указанного диаметра 7 пк. Два миллиона лет назад эта группа, возможно, была домом «убежавших» звезд АЕ Возничего, 53 Овна и μ Голубя. В настоящее время они движутся от туманности со скоростями, превышающими 100 км/с. Около О-В звезд наблюдается несколько торообразных обра-

зований с явно видимыми газовыми «хвостами», вызванными УФ излучением и звездным ветром от голубых гигантов и, прежде всего, звезды $\Theta 1$ Ориона С. Эти образования получили краткое название *proplyds* (protoplanetary disks).

Основной вопрос – если СС формировалась в подобном комплексе, то где она располагалась – вблизи горячих голубых гигантов или в значительном удалении? В первом случае определяющим оказывается процесс испарения («*photoevaporation*») газовой составляющей околосолнечного диска из-за интенсивного УФ излучения ($6 \text{ эВ} < h\nu < 13,6 \text{ эВ}$), в тысячу раз превышающего среднюю интенсивность далекого ультрафиолета в межзвездной среде (см., например, *Adams et al.*, 2004). Во втором крайнем случае – это диссипация газа, вызванная турбулентным переносом во внешних оболочках диска, инициированным магнито-ротационной неустойчивостью Веллхова-Чандресекара (см. раздел 2).

Астрофизики согласны с тем, что, хотя скорость звездообразования в Галактике могла меняться, сам процесс звездообразования миллиарды лет назад принципиально не отличался от современного (см., например, *Elmegreen, Efremov*, 1998). Другое дело, что СС могла образоваться и в большем, и в меньшем по размерам и разнообразию звездного окружения комплексе звездообразования. После падения метеорита Алленде и исследования его кальций-алюминиевых включений (CAI) научное сообщество быстро пришло к согласию, что аномальный ^{26}Al указывает на вымерший ^{26}Mg . Этот короткоживущий (время полураспада – 720 тыс. лет) изотоп рождается при вспышках сверхновых. Значит, максимум за два миллиона лет до рождения СС рядом в комплексе была вспышка сверхновой. Эта сверхновая либо послужила триггером для начала формирования Солнца (и его соседей), либо впрыснула некую долю вещества в уже формирующуюся СС. Недавно международный коллектив из шести исследователей, исходя из изотопных данных, показал, что спустя миллионы лет после начала формирования СС была еще одна вспышка сверхновой, впрыснувшей короткоживущий ^{60}Fe (*Bizzarro et al.*, 2007). По их мнению, это веское доказательство в пользу идеи об образовании СС в плотной звездной ассоциации с присутствием массивных звезд. Заметим, что на возможность неоднократных инъекций в допланетные диски нами указывалось двадцать лет назад. Публикация (*Витязев*, 1983) появилась одновременно и независимо с открытием в 1983 г. первого протопланетного диска ζ Leporis (к настоящему времени их известно ~1000). При этом мы подчеркивали, что «в зависимости от частоты вспышек новых и сверхновых в области звездообразования, их относительного расположения, длительности отдельных стадий формирования солнечной туманности и допланетного диска, возможно несколько качественно отличающихся сценариев» (*Витязев и др.*, 1990).

Астрофизические наблюдения современных дисковых структур около молодых звезд свидетельствуют о том, что продолжительность их жизни в среднем около 5–7 млн лет, наиболее старые имеют возрасты около 25 млн лет (их возраст измеряется возрастом их звезды). Процент числа звезд, имеющих диски, зависит от возраста звезды и падает с 80 % для молодых звезд до 10 % для более старых (Momoze et al., 2003). Метеоритные данные (Connolly, 2005) свидетельствуют о том, что образование хондр длилось от 2 до 5 млн лет. Это говорит о порядке времени формирования хондритовых планетезималей (допланетных тел). Таким образом, астрофизические наблюдения и метеоритные данные свидетельствуют о том, что СС образовывалась в звездном скоплении и протопланетный диск существовал не менее 10 млн лет.

Какие изменения в стандартном сценарии образования СС могут последовать в результате дальнейших исследований процесса формирования СС в тесном звездном окружении? О двух крайних вариантах – формировании СС вблизи центра области звездообразования или на ее периферии – было сказано выше. В первом случае плотность звездного окружения могла быть на три порядка выше средней галактической $\sim 1 M_{\odot} \text{ пк}^{-3}$. Характерные расстояния между звездами здесь порядка 0,01 пк. Тогда, кроме эффективного процесса диссипации газа из околосолнечного газопылевого диска из-за интенсивного ультрафиолетового излучения ближайших звезд, возможно и их динамическое влияние на внешние области диска. Отдельные звездные скопления могут жить несколько сотен миллионов лет. Заманчиво связать «позднюю бомбардировку» (late bombardment) 4,1–3,8 млрд лет назад в СС с пребыванием ее в скоплении. Во втором случае динамическое влияние должно быть малым. Второй вариант нам представляется сейчас предпочтительным ввиду явно не сильно возмущенного характера строения современной планетной системы (малые эксцентриситеты и наклоны орбит всех планет, кроме Плутона). Проблема еще и в том, чтобы найти указания на время пребывания и ухода СС из туманности и/или уже из безгазового звездного скопления типа Плеяд или Гиад. Повторяем наше замечание в (Витязев и др., 1990): сначала должна быть построена общая теория протопланетных дисков и уж затем осуществлен выбор в пользу того или иного сценария для СС. Однако уже сейчас ясно, что при использовании космохронометров с короткоживущими нуклидами для оценки длительности ранних стадий эволюции диска, роста протопланетных и планетных тел и их ранней эволюции необходимо учитывать возможность неоднократной контаминации допланетного диска свежесинтезированными элементами от ближайших звезд.

К 80-м гг. ушедшего столетия из 3-х кардинальных отличных классов моделей околосолнечного допланетного диска признание получил лишь один – умеренно холодный, умеренно массивный (с массой

$\sim 0,03\text{--}0,1 M_{\odot}$), слабоионизованный газопылевой диск около молодого Солнца с массой, близкой к массе современного Солнца M_{\odot} . Напомним, что масса современной планетной системы $\approx 1/700 M_{\odot}$. Модель Г. Альвена (H. Alfvén) с горячей ионизованной мало-массивной околосолнечной небулой и другой крайний случай – массивная ($\sim 2 M_{\odot}$) досолнечная туманность А. Камерона (A. Cameron) – были признаны не подходящими для объяснения процесса формирования планет в околосолнечном диске. Так называемая стандартная модель околосолнечного диска и его эволюции изложена в ряде работ московской, японской (модель Киото) и других школ (см., например, Hayashi et al., 1985; Витязев и др., 1990). На основе этой модели были осуществлены успешные поиски сотен околозвездных (звезды типа Т Tauri, $M_{*} = 0,5\text{--}1,5 M_{\odot}$) дисков. Нами (Витязев и др., 1990) отмечалось, что варианты Г. Альвена и А. Камерона могут встречаться около некоторых других молодых звезд и должны приниматься во внимание при поиске и построении общей теории околозвездных дисков. В последующие четверть столетия в рамках стандартного сценария продолжались интенсивные и весьма успешные поиски механизмов, объясняющих основные черты и особенности формирования планет Солнечной системы с целью удовлетворения имеющимся изотопным и другим космохимическим данным.

2. Грави-магнито-гидродинамика газопылевого диска около молодого Солнца

Согласно стандартной модели умеренно массивного ($M_d = 0,03\text{--}0,07 M_{\odot}$), тонкого ($H(R)/R \ll 1$), но оптически толстого протопланетного диска, к окончанию аккреции на Солнце в диске имеется «мертвая» зона ($R \sim 0,1\text{--}20$ а. е.), где ввиду низкой ионизации вблизи центральной плоскости МГД эффекты пренебрежимо малы. Здесь $H(R) = c_s/\Omega$ – толщина однородной атмосферы, c_s – скорость звука, Ω – угловая скорость вращения. В то же время над и под мертвой зоной на высотах порядка нескольких характерных толщин H имеется активный слой с поверхностной плотностью $\sigma \sim 100 \text{ г/см}^2$, в котором степень ионизации $n_e/n_H > 10^{-13}$ достаточна для развития магнито-ротационной неустойчивости MRI, открытой Велиховым (1959) и интенсивно исследуемой в астрофизических объектах и лабораториях.

Мы исследовали слоистые модели постаккреционного диска (рис. 1), в котором после седиментации пыли и последующей гравитационной неустойчивости в пылевом субдиске вблизи центральной плоскости идет аккумуляция тел. В то же время

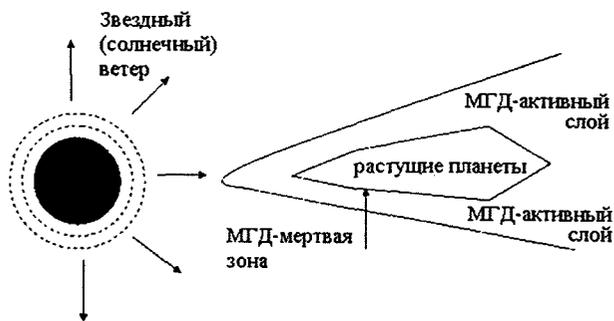


Рис. 1. Схема сечения молодого Солнца и околозвездного протопланетного газопылевого диска

в МГД-активном верхнем слое продолжается турбулентный перенос углового момента и газа на периферию диска. На рис. 2 показана общая блок-схема гравито-магнито-гидродинамической (ГМГД, в английской транскрипции GMHD) модели допланетного

диска, где знаком «***» отмечены новые блоки, добавленные нами к стандартной модели. Каждый блок в схеме – это, по сути, отдельное направление теоретических и/или экспериментальных исследований для объяснения наблюдаемых данных. Обычно это десятки и сотни работ различных международных исследовательских коллективов. На схеме показаны также связи между отдельными направлениями и зависимость решения одних задач и проблем от других.

В теории околозвездного диска оставалась нерешенной проблема потери большей части газа первичной околозвездной туманности. Потеря газа по механизму Джинса (как потери газов тяжелее H и He из современной атмосферы Земли) очень мала (Витязев и др., 1990). Гипотеза о выметании газа из диска звездным ветром молодого Солнца требовала чуть ли не стократной по сравнению с околозвездным диском массы, т. е. еще одной солнечной массы, что противоречит физике Солнца.

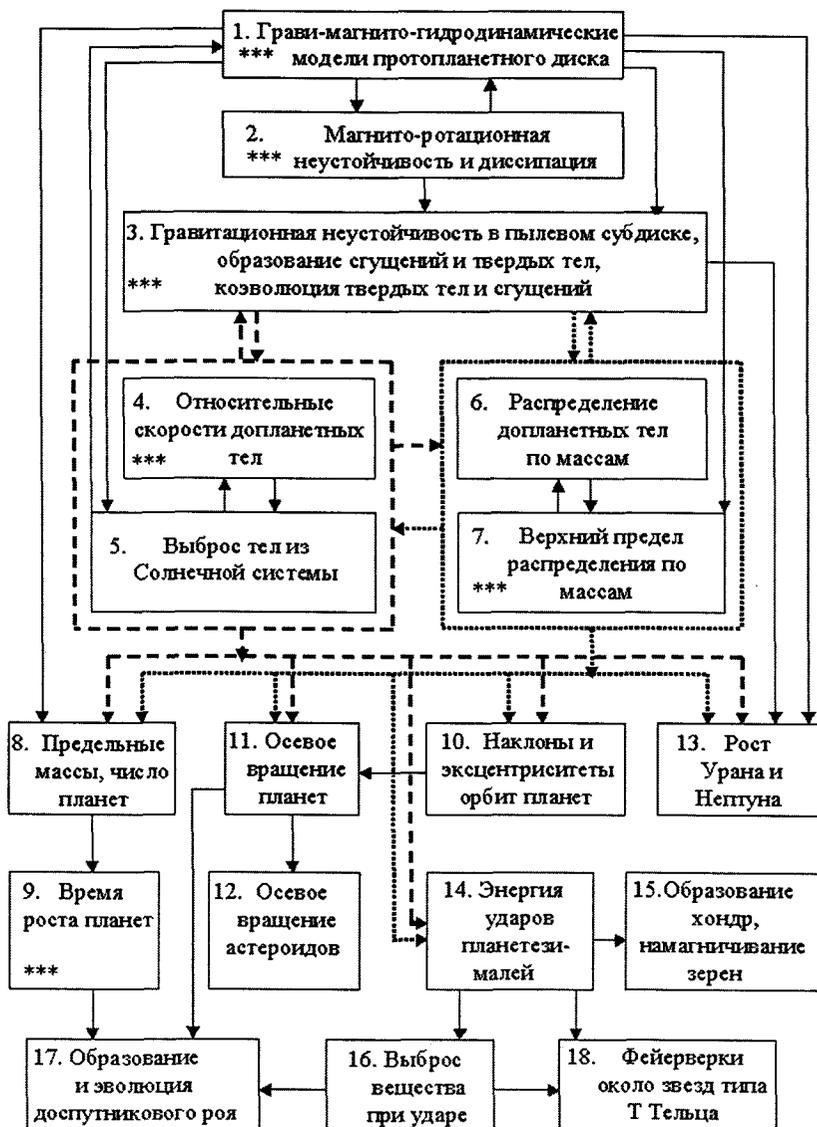


Рис. 2. Блок-схема гравито-магнито-гидродинамических моделей протопланетных дисков около молодых звезд солнечного типа

Ещё одной загадочной и необъясненной проблемой является факт наличия намагниченности метеоритных зерен. Лабораторные исследования естественной остаточной намагниченности (Natural Remanent Magnetization – NRM) многих фрагментов сотен метеоритных образцов указывают на существование в допланетном диске магнитных полей 1–500 мкТл. Неупорядоченное расположение намагниченных фрагментов в метеоритных образцах свидетельствует о намагничивании, произошедшем до их объединения в единые агрегаты. Было предложено несколько механизмов генерации магнитных полей в весьма различающихся моделях газопылевых дисков (сжатое межзвездное в молодом Солнце, генерируемое в недрах раннего Солнца, самогенерация на аккреционной стадии и т. д.). Но они не смогли обойти проблему «мертвой зоны».

Вынос газа на периферию протопланетного диска

Ниже мы рассмотрим возможность диссипации всего газа из диска благодаря магниторотационной неустойчивости (Vityazev et al., 2006; Зимица, Витязев, 2007). Этот вариант соответствует случаю, когда формирующаяся СС находится вдали от голубых гигантов комплекса звездообразования и процесс фотоиспарения несущественен. Сразу скажем, что в терминах известной модели α -дисков Шакуры–Сюняева значение α_{ss} в случае MRI (для тонкой внешней оболочки с $\sigma_g \sim 100 \text{ г/см}^2$) оказывается $\sim 0,01\text{--}0,1$.

Впервые MRI было упомянуто в неастрофизическом контексте Евгением Велиховым в 1959 г. при рассмотрении стабильности потока Куэтта идеальной гидромагнитной жидкости. Его результат был позже обобщен Чандрасекаром в 1960 г. 30 лет спустя эти ранние результаты были полностью оценены, когда С. Балбус и Д. Холей (Balbus, Hawley, 1991) установили, что слабые магнитные поля могут существенно изменить характер устойчивости аккреционных дисков.

Неустойчивость требует наличия слабого (подтеплого, т. е. $\frac{B^2}{8\pi\rho} \lesssim c_s^2$) магнитного поля. За таковое можно взять солнечное. MRI также требует, чтобы угловая скорость убывала наружу ($\frac{\partial\Omega^2}{\partial \ln r} < 0$), что все-

гда выполняется в кеплеровских дисках ($\Omega \propto r^{-\frac{3}{2}}$).

В ряде работ (см., например, (Gammie, 1996)) показано, что МГД турбулентность в диске, порождаемая MRI, эффективна, если магнитное число Рейнольдса

$$\text{Re}_M = \frac{v_a^2}{\Omega\eta} \geq 1, \quad (1)$$

где η – коэффициент магнитной вязкости, v_a – альвеновская скорость. Re_M может быть переписано как функция электронной плотности x_e и темпера-

туры T . Так как $\eta = \frac{2 \cdot 10^2 T^{\frac{1}{2}}}{x_e}$, то

$$\text{Re}_M = \frac{v_a^2}{\Omega\eta} \approx \frac{c_s H}{\beta\eta} = \left(\frac{10}{\beta}\right) \left(\frac{x_e}{10^{-13}}\right) \left(\frac{H}{0,1 \text{ а.е.}}\right) \geq 1, \quad (2)$$

где c_s – скорость звука, $\beta \sim 10\text{--}100$ – плазменный параметр, H – характерная высота атмосферы.

Для удовлетворения этого неравенства доля электронов должна быть больше $x_e = 10^{-13}$ на $r = 1$ а. е. Согласно (Sano et al., 2000) для $n = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ MRI требует степень ионизации ξ в 30 000 раз выше, чем стандартное значение $\xi_{CR} \approx 10^{-17} \text{ с}^{-1}$. В области образования молодых звезд ξ_{CR} может быть на два порядка больше. Всё равно не хватает 2 порядков.

Для простой оценки степени ионизации можно использовать формулу $n_H \xi = n_e n_i \alpha$, $n_i \approx n_e$, где n_H – концентрация нейтрального водорода, n_e – концентрация электронов, n_i – концентрация ионов, α – параметр рекомбинации, который может быть найден по формуле

$$\alpha_H(T) = 2,5 \cdot 10^{-13} \left(\frac{10^4 \text{ К}}{T}\right)^{0,7}, \quad (3)$$

для $T \approx 300 \text{ К}$ имеем $\alpha \approx 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Отметим, что мы не учитываем рекомбинацию на пыли. Считается, что она быстро опускается к центральной плоскости ($\alpha = \alpha_H$).

Найдём степень ионизации: $x_e = n_e/n_H$ для одной и двух характерных высот атмосферы диска:

$$\xi_H = 10^{-14} \text{ с}^{-1},$$

$$\text{для } n_H = 10^{15} \text{ см}^{-3}, n_e = 10^6 \text{ см}^{-3}, \Rightarrow x_e = 10^{-9};$$

$$\text{для } n_H = 10^{13} \text{ см}^{-3}, n_e = 10^5 \text{ см}^{-3}, \Rightarrow x_e = 10^{-8};$$

$$\xi_H = 10^{-16} \text{ с}^{-1},$$

$$\text{для } n_H = 10^{15} \text{ см}^{-3}, n_e = 10^5 \text{ см}^{-3}, \Rightarrow x_e = 10^{-10};$$

$$\text{для } n_H = 10^{13} \text{ см}^{-3}, n_e = 10^4 \text{ см}^{-3}, \Rightarrow x_e = 10^{-9}.$$

Таким образом, видно, что если n взять на 2–3 порядка меньше, т. е. подняться на одну–две характерные высоты в область низких плотностей, то требуемая степень ионизации достигается.

Оценим величину магнитного поля. Зная степень ионизации для температурного распределения $T \sim r^{-1/2}$, согласно (Sano et al., 2000), легко находится оценка величины магнитного поля в гауссах:

$$B(r) \approx 2 \left(\frac{r}{1 \text{ а. е.}} \right)^{-13/8} \left(\frac{\beta}{100} \right)^{-1/2} G \sim 2G. \quad (4)$$

Кратко об основных уравнениях для переноса массы газа, вызванного MRI. В основу рассмотрения нами взята стандартная осесимметричная модель ($\partial/\partial\phi = 0$ в среднем) $P(r, z, t) - \rho(r, z, t) - T(r, z, t)$ (давления, плотности, температуры) распределений в гравитирующем газопылевом диске, находящемся в квазикеплеровом вращении около молодого Солнца (описанная, например, в (Hayashi et al., 1985; Витязев и др., 1990)). Самые последние модели диска, основанные на наблюдениях в инфракрасном и миллиметровом диапазонах длин волн дисков у звезд типа Т Тельца, учитывающие вертикальные градиенты температуры, ионно-молекулярного состава и химические реакции (около 500 химических компонентов – молекул, атомов и ионов – и примерно 5000 химических реакций), созданы объединенной группой российских и немецких астрофизиков (Semenov, Wiebe, Henning, 2004, 2006). По мнению Д. Вибе (ИНАСАН), просматривавшего с нами этот раздел работы, мы вправе были здесь ограничиться стандартной моделью диска. Добавленная нами система уравнений МГД аналогична широко используемой исследователями в этой области (см., например, (Sano et al., 2000)).

Радиальное движение материи управляется переносом углового момента. Полная картина эволюции диска также требует рассмотрения притока и оттока с поверхности диска и притока на центральную звезду. Уравнение для переноса массы газа, вызванного MRI, может быть найдено, исходя из законов сохранения массы и импульса (Sano et al., 2000). Мы приводим здесь уже обезразмеренное уравнение переноса

$$\frac{\partial\sigma}{\partial t} = \frac{3}{r} \frac{d}{dr} r^2 \frac{1}{dr} r^\alpha \sigma + \varepsilon^*(r, t) - \varepsilon_*(r, t), \quad (5)$$

где α – константа, определяемая P – ρ – T моделью диска, ε^* – источники (аккреция или подпитка из нижележащих слоев мертвой зоны), ε_* – поток диссипирующего по Джинсу газа с учетом кеплеровского вращения. Формула для диссипации (занимающая полстраницы, и поэтому здесь она не приводится) была получена нами (см. формулу (8.16), с. 84 (Витязев и др., 1990)). Эта формула пригодна вплоть до наступления гидродинамического истечения (и описывает нижний предел интенсивности диссипации).

Для температурной зависимости в стандартном диске $T \sim r^{-1/2}$ имеем $\alpha = 3/2$. Иногда берут $T \sim r^{-3/8}$,

поэтому мы исследовали уравнение с различными значениями α . Граничные условия выбирались из соображения, чтобы на некотором расстоянии r_0 от Солнца из-за взаимодействия солнечного ветра с диском формировался некий фронт с постоянной плотностью и нулевым потоком. Интенсивность солнечного ветра принималась равной современной.

Приведем аналитические и численные решения упрощенной системы уравнений для турбулентного переноса, вызываемого MRI.

Прежде чем исследовать численно уравнение (5) с возможными источниками и стоками, находим стационарное решение:

$$\sigma(r) = \sigma_0 \left(2\alpha \left(\frac{r_0}{r} \right)^{\alpha-1/2} + (1-2\alpha) \left(\frac{r_0}{r} \right)^\alpha \right). \quad (6)$$

В случае $\alpha = 3/2$ решение (6) принимает вид:

$$\sigma(r) = \sigma_0 \left(3 \frac{r_0}{r} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{3/2} \right). \quad (7)$$

Нестационарное уравнение турбулентного переноса ионизованного газа в верхней оболочке допланетного диска имеет вид:

$$\frac{\partial\sigma}{\partial t} = \frac{3}{r} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{1}{\partial r} r^\alpha \sigma + \varepsilon(r, t). \quad (8)$$

Рассмотрим случай $\varepsilon(r, t) = 0$ (реализуемый либо при нулевых источниках и стоках, либо при их равенстве – например, диссипация газа уравновешивается поступлением газа из нижней мертвой зоны):

$$\frac{\partial\sigma}{\partial t} = \frac{3}{r} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{1}{\partial r} r^\alpha \sigma. \quad (9)$$

Для него нами получено следующее решение:

$$\begin{aligned} \sigma(r, t) = & \sigma_0 \left(\frac{r_0}{r-vt} \right)^{3/2} e^{-t} \times \\ & \times \left[\cos \left(\frac{2}{3} (\sqrt{r-vt} - \sqrt{r_0}) \sqrt{3} \right) + \right. \\ & \left. + \frac{3}{2} \sqrt{\frac{3}{r_0}} \sin \left(\frac{2}{3} (\sqrt{r-vt} - \sqrt{r_0}) \sqrt{3} \right) \right]. \quad (10) \end{aligned}$$

Для значений констант $\sigma_0 = 20 \text{ г см}^{-2}$, $r_0 = 0,1 \text{ а. е.}$ и других общепринятых характерных значений параметров стандартной модели получаются графики зависимостей поверхностной плотности $\sigma(r, t)$ в верхней оболочке ионо-магнитотора от радиальной координаты r в различные моменты времени. В зави-

симости от выбранной первоначальной массы диска получаются однотипные, но несколько отличные по численным значениям кривые. Из-за ограниченности места мы приводим сводный рисунок, показывающий качественную картину переноса (рис. 3).

Оценим характерное время τ турбулентного переноса: $\tau \sim R^2/\eta_M \sim 0,1 r 10^{-15} \sim 10^5$ лет. Так как оболочка ионо-магнитотора подпитывается из центральных, на порядок более плотных, областей, то общее время диссипации газа из диска составляет порядка нескольких миллионов лет (эта оценка сделана для $x_c \sim 10^{-10}$).

Итак:

1. Умеренно массивные протопланетные околозвёздные диски имеют внешние оболочки с достаточной для возбуждения MRI степенью ионизации. Нами введены термины ионо-магнитоторы для характеристики подобных образований (ср. ионосферы и магнитосферы планет и звёзд). Отличие магнитоторов протопланетных околозвёздных дисков в том, что магнитное поле в них не обязательно генерируется центральным телом.
2. Показано, что величина поля и параметры, характеризующие турбулентный перенос вследствие MRI, могут быть существенными для перестройки структуры диска за приемлемые ($\sim 1-10$ млн лет) с астрофизической точки зрения времена.
3. Ввиду эффективного переноса газа истечение газа с периферии диска может происходить за характерные времена \sim миллионов лет с формированием распределения остающейся массы по закону $r^{-3/2}$. Характерное время диссипации газа из диска может составлять $\sim 1 \div 10$ млн лет, что согласуется с астрофизическими данными времени существования околозвёздных газопылевых дисков. Дано возможное решение задачи о потере порядка 90 % массы из околосолнечного протопланетного диска.
4. Оценки возможной величины магнитного поля – несколько гауссов, что важно в связи с проблемой источника намагниченности метеоритных зерен.

3. Формирование планет

3.1. Эволюция сгущений в допланетном диске

Недавно в связи с проблемой образования системы Земля–Луна вновь обсуждалась модель, в которой протоЗемля оставалась в виде сгущения вплоть до почти планетарных масс (Галимов, 2004; Галимов и др., 2005). В работе (Галимов, 2004) приведены космохимические доводы в пользу такого подхода.

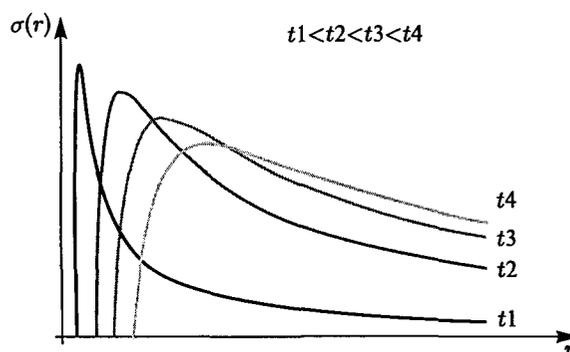


Рис. 3. Качественный график зависимости поверхностной плотности $\sigma(r, t)$ в верхней оболочке ионо-магнитотора от радиальной координаты r в различные моменты времени

Мы заново обратились к теории роста сгущений в допланетном диске и критически рассмотрели диапазон параметров, обеспечивающих выживаемость крупнейших сгущений. Давно было отмечено, что единственным механизмом, способным поддерживать сгущения в разреженном состоянии, были их последующие нецентральные столкновения. В системе сгущений нужно одновременно описать изменение числа, масс, размеров (плотности) и вращательных моментов сталкивающихся, объединяющихся и разрушающихся сгущений в рамках самосогласованной задачи. Результаты расчетов для зоны Земли, впервые учитывающих эффект истощения конденсированного вещества (Pechernikova, Vityazev, 2005), приведены на рис. 4 и в табл. 1.

На рис. 4 показан рост массы крупнейших сгущений в зоне Земли в зависимости от параметра γ (показатель степени в степенном распределении по массам сгущений принимается постоянным на всем интервале роста сгущений вплоть до m_{\max}) и параметра Сафронова θ , показывающего превышение гравитационного сечения столкновений тел над геометрическим ($1 + 2\theta$) (без газа $\theta = 2$, при наличии газа в несколько раз больше). Одной звездочкой обозначены кривые, вычисленные при $\theta = 10$, двумя звездочками – кривые, вычисленные при $\theta = 5$. В таблице приведены значения входных параметров и соответствующих масс сгущений m_{\max} , при которых их плотность становится $\approx 1 \text{ г/см}^3$, а также времена роста сгущений t_{\max} до достижения ими массы m_{\max} .

Наши расчеты показывают, что при обычно принимаемых значениях параметров, характеризующих допланетный диск и систему пылевых сгущений (для зоны Земли начальная поверхностная плотность твердого вещества $\sigma_0 = 10 \text{ г/см}^2$, начальные значения массы и объемной плотности сгущений соответственно $m_0 = 5 \cdot 10^{16} \text{ г}$, $\delta_0 = 10^{-5} \text{ г/см}^3$), можно допустить пролонгированное существование системы достаточно разреженных сгущений вплоть до наступления стадии истощения для крупнейших из них. Так, из графика и таблицы видно, что при $\gamma \approx 1,6$ планета с массой

Таблица 1

Предельные значения масс сгущений m_{\max} и их времен роста t_{\max}

№ кривой	1**	1*	2**	2*	3**	3*	4**	4*
γ	1,45		1,50		1,55		1,60	
θ	5	10	5	10	5	10	5	10
m_{\max} , Г	$3,5 \cdot 10^{20}$		$5 \cdot 10^{21}$		$7 \cdot 10^{23}$		$5,8 \cdot 10^{27}$	
t_{\max} , тыс. лет	15	7,8	43,5	22,7	281	147	(а) 11788	(а) 6175

Примечание: (а) при $\gamma = 1,6$ рост массы вычислен до $m = 0,97 M_{\oplus}$, при этом плотность осталась меньше единицы ($\delta = 0,266 \text{ г/см}^3$).

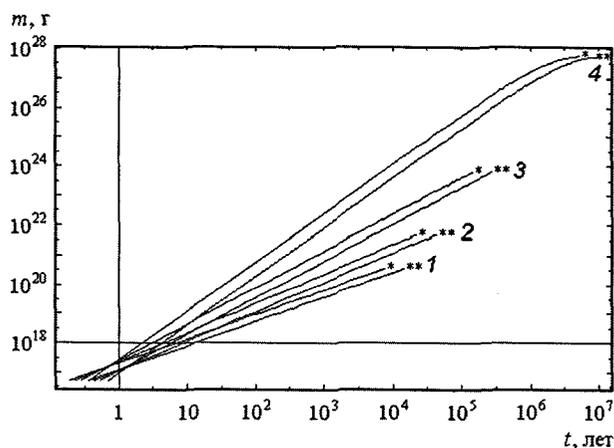


Рис. 4. Рост массы крупнейших сгущений в зоне Земли (см. табл. 1)

порядка массы современной Земли может иметь плотность $\leq 1 \text{ г/см}^3$ с продолжительностью образования порядка десяти млн лет. Следовательно, системы твердых тел и сгущений из пыли и обломков существовали и эволюционировали в совместном процессе аккумуляции. Можно сказать, что следы последних мы наблюдаем как околопланетные рои (кольца) и спутники планет. Синтез двух тенденций, долго противостоявших друг другу, впервые позволяет дать объяснение всему комплексу динамических и космохимических данных.

В заключение отметим следующее: долгое время существовала проблема «выращивания» субсантиметровых пылинок до тел почти астероидных размеров, когда силы гравитации планетезималей достаточны для удержания встречаемых более мелких тел. С нашей точки зрения, есть два простых выхода из, казалось бы, патовой ситуации.

В не сильно турбулентном диске не следует ожидать полного осаждения пыли к центральной плоскости. Как только образуется пылевой субслой с поверхностной плотностью, достаточной для развития джинсовской неустойчивости, он развалится на газопылевые сгущения пусть с меньшими начальными массами, чем оценивались ранее Гуревичем и Лебединским, Сафроновым, Голдрейхом–Вардом. Эти сгущения будут вбирать в себя пыль, встречаю-

щуюся на их пути, как комки «ваты», вплоть до достижения масс, когда гравитационное сечение столкновения будет существенно превышать геометрическое.

В турбулизованном диске, как давно отмечалось Фойгтом и Морфиллом, возможно формирование сгущений в ядрах турбулентных ячеек.

3.2. Обобщение классической задачи о темпе роста Земли и планет

Характерные времена формирования планет – один из фундаментальных вопросов планетной космогонии. Время роста Земли – важнейший параметр и для наук о Земле. Оценки возраста Солнечной системы (4,6 млрд лет) и общей продолжительности формирования Земли (около 100 млн лет) подтверждены изотопными данными. Однако скорость роста Земли на ранних стадиях, которая является одним из определяющих моментов её дальнейшей эволюции, не соответствовала показаниям Hf-W геохронометра. (Надо сказать, что дискуссия по интерпретации этого геохронометра продолжается (см., в частности, статьи Клейна с соавторами и Ли на последней Гольдшмиттовской конференции в Ванкувере в 2008 г.).)

Первая оценка скорости роста массы Земли в результате объединения «отдельных небольших тел и более мелких частиц» была предпринята О. Ю. Шмидтом в 1945 г. Исходя из этой оценки, он получил продолжительность формирования Земли $t \approx 7 \cdot 10^9$ лет, что превышает возраст Солнечной системы. В. С. Сафронов (Сафронов, 1954) при выводе скорости увеличения массы планеты учел барометрическое распределение плотности в допланетном диске и гравитационное сечение столкновения планеты, что более чем на порядок увеличило скорость роста. Соответственно, полученное им в 1954 г. время формирования Земли составило $t \sim 10^8$ лет, что впоследствии было подтверждено изотопными данными. Его формула скорости роста Земли

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi(1+2\theta)}{P} \sigma_0 \left(1 - \frac{m}{m_{\oplus}}\right) r^2. \quad (11)$$

Здесь m и r – масса и радиус растущей планеты, P – кеплеровский период обращения, σ_0 – начальная поверхностная плотность твердого вещества в зоне питания планеты, $(1 - m/m_\oplus)$ – фактор уменьшения поверхностной плотности вещества в результате его вычерпывания растущей планетой, m_\oplus – современная масса планеты (Земли), θ – параметр Сафронова: средняя относительная скорость планетезималей в зоне питания растущей планеты равна $\bar{v}^2 = Gm/\theta r$. Обозначив $m/m_\oplus = z^3$, после несложных преобразований из (11) можно получить

$$\frac{dz}{dt} = \frac{1+2\theta}{P\delta r_\oplus} \sigma_0 (1-z^3). \quad (12)$$

В предположении постоянства θ и плотности растущей планеты δ после интегрирования (12) в (Сафронов, 1954, 1969) было получено время роста планеты до величины относительного радиуса z :

$$t_1 = \frac{r_\oplus \delta}{(1+2\theta)\sigma_0} \left(\frac{1}{6} \ln \frac{1+z+z^2}{(1-z)^2} + \frac{1}{\sqrt{3}} \arctg \frac{1+2z}{\sqrt{3}} - \frac{\pi}{6\sqrt{3}} \right), \quad (13)$$

где t_1 в годах. При $\theta = 3$, $\sigma_0 = 10 \text{ г/см}^2$ и $\delta = 5,52 \text{ г/см}^3$ время роста Земли до $m = 0,97 m_\oplus$ ($z = 0,99$) получилось равным 10^8 лет.

Формула (11) была получена при следующих предположениях:

1. Зона питания планеты замкнута (нет обмена веществом).
2. Полное слипание (объединение масс падающих тел и растущей планеты).
3. Массы m' падающих на планету тел малы ($m' \ll m$).
4. Орбита растущей планеты – круговая (её относительная скорость $v(m) = 0$), для остальных тел относительная скорость определяется формулой $\bar{v}^2 = Gm/\theta r$.
5. Поверхностная плотность твердого вещества в зоне питания планеты σ_d уменьшается (в результате его вычерпывания растущей планетой m) как $\sigma_d = \sigma_0 (1 - m/m_\oplus)$.

Рост массы Земли со временем, вычисленный по формуле (13) при $\theta = 2$, $\sigma_0 = 10 \text{ г/см}^2$ и средней плотности $\delta = 4,5 \text{ г/см}^3$, показан кривыми 3 на рис. 5 а, б. Но откуда растущая планета «могла знать», до какой массы ей расти?

Нами в (Витязев и др., 1978) была разработана самосогласованная модель расширяющихся и перекрывающихся зон питания и рассмотрен рост крупнейших тел. Полуширина зоны питания $\Delta R(t)$ тела с массой $m(t)$ определяется средним эксцентриситетом e

орбит основной массы тел на расстоянии R от Солнца $\Delta R(t) \approx \bar{e}(t) R \approx \bar{v}'(t) R/V_K$, где V_K – кеплеровская круговая скорость. Так как $\bar{v}'(t) \propto r(t)$, то $\bar{e}(t) \propto r(t)$ и $\Delta R(t) \propto r(t)$. Следовательно, ширина кольцевой зоны питания $2\Delta R$ и масса находящегося в ней вещества Q увеличиваются пропорционально $r(t)$, в то время как $m(t) \propto r^3(t)$. На ранней стадии роста $m(t)/Q(t) \ll 1$, но со временем все большая часть вещества сосредотачивается в $m(t)$, отношение $m(t)/Q(t)$ растет, и поверхностная плотность твердого вещества в зоне питания планеты уменьшается от своего начального значения σ_0 как $\sigma_d(t) = \sigma_0 [1 - m(t)/Q(t)]$. Рост планеты прекращается, когда отношение $m(t)/Q(t)$ достигает единицы, т. е. $m(t) \rightarrow m_{\max}$, где m_{\max} определяется (в первом приближении по $\bar{e}(t)$) параметрами допланетного диска, и $m(t)/Q(t) = (m(t)/m_{\max})^{2/3}$. Для зоны Земли $m_{\max} = m_\oplus$.

Обозначив $m(t)/m_{\max} = z^3$, мы получили фактор вычерпывания допланетного вещества в виде $(1 - z^2)$ в терминах уравнения (12) без 5-го предположения В. С. Сафронова – современная (максимальная) масса планеты определяется параметрами самого допланетного диска. В этом случае уравнение (12) переходит в уравнение вида

$$\frac{dz}{dt} = \frac{1+2\theta}{r_{\max} \delta P} \sigma_0 (1-z^2), \quad (14)$$

и его интегрирование дает время роста планеты до относительного радиуса z (в годах):

$$t_{II} = \frac{r_{\max} \delta}{2(1+2\theta)\sigma_0} \ln \frac{1+z}{1-z}. \quad (15)$$

Рост массы Земли, вычисленный по формуле (15) при тех же значениях параметров, что и по формуле (13), показан кривыми 2 на рис. 5 а, б.

Распределение по массам и относительным скоростям в рое допланетных тел является важнейшей характеристикой, определяющей динамику формирования планетной системы (Сафронов, 1969; Витязев и др., 1990). Распределение по массам допланетных тел обычно принимается в виде простой степенной зависимости $n(m', t) dm' = n_0(t) (m')^{-q} dm'$, ($1 < q < 2$), где $n_0(t)$ – коэффициент нормировки. Нормируем $n(m', t)$ на плотность конденсированного вещества в зоне питания ρ_d и при $m_0 \ll M_1$ (M_1 и m_0 – верхний и нижний пределы распределения) получаем $n_0(t) = (2 - q) M_1^{q-2} \rho_d$. Таким образом, распределение по массам определяется не только видом функции $n(m')$, но и значением верхнего предела распределения M_1 . Ранее в работах по теории аккумуляции принималось $m' \ll m$ (см. выше – 3-е предположение Сафронова). Нами (Печерникова, Витязев, 1979) в рамках модели растущих и объединяющихся зон питания получена зависимость массы наибольшего после растущей планеты тела m_1 или, согласно (Safronov,

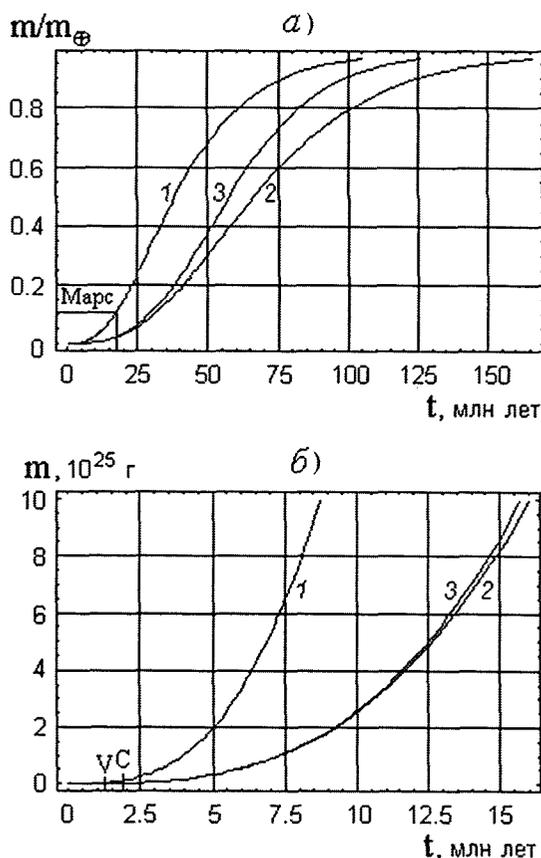


Рис. 5. а – рост относительной массы Земли: 1 – модель (Печерникова, 2004, 2005), учитывающая роль крупных тел, показано время формирования крупнейших тел массы современного Марса, 2 – модель расширяющихся зон питания (Витязев и др., 1990), 3 – модель Шмидта–Сафронова (Сафронов, 1969). б – масса растущей Земли в первые 15 млн лет, буквами V и C показаны времена формирования крупнейших тел с массами порядка Весты и Цереры соответственно

Zvjagina, 1969), практически совпадающей с m_1 величины верхнего предела распределения M_1 от $m(t)$ в виде $M_1(t)/m(t) \approx m_1(t)/m(t) \approx 1 - m(t)/Q(t)$. Переходим от отношения $m(t)/Q(t)$ к переменной z и получаем $M_1(t) \approx (1 - z^2) m(t)$.

Можно видеть, что на ранних стадиях аккумуляции планет, когда $z \ll 1$, крупнейшие тела зоны питания сравнимы по массе с растущей планетой (вопреки предположению 3). Лишь когда $m(t)$ начинает составлять заметную долю от $Q(t)$ и становится существенным уменьшение поверхностной плотности вещества из-за вычерпывания, растущая планета начинает опережать по массе остальные тела в своей зоне.

Учет влияния крупных тел на формирование планет позволил получить решения ряда задач классической планетной космогонии, таких как эволюция эксцентриситетов и наклонов орбит растущих планет, формирование их осевого вращения, ранний ударный нагрев и т. д. (Витязев и др., 1990). Ниже приведены

результаты исследования влияния крупных тел и на время роста планет (Печерникова, 2004, 2005).

Скорость увеличения массы планеты $m(t)$ в области планет земной группы определяется в основном частотой её столкновений $A(m(t), m')$ с телами роя m' в зоне питания планеты. Мы учли ненулевые массу m' и размер r' планетезималей в сечении их столкновений с планетой (отмена предположения 3), зависимость их относительных скоростей и от m' , а также эллиптичность орбиты растущей планеты (отмена предположения 4). В результате для dm/dt получено интегро-дифференциальное уравнение (подробнее см. в (Печерникова, 2004, 2005)):

$$\frac{dm}{dt} = n_0(t) \left(\int_{\bar{m}'}^{M_1} A_1 m'^{1-q} dm' + \int_{m_0}^{\bar{m}'} A_2 m'^{1-q} dm' \right), \quad (16)$$

где $\bar{m}' = (2 - q) M_1 / (3 - q)$ – средняя (с весовой функцией $m' n(m') dm'$) масса тела в распределении.

Подставив в уравнение (16) все величины, зависящие от времени t непосредственно или через массу растущей планеты $m(t) - n_0(t)$, $M_1(t)$, $\sigma_d(t)$, $v(m(t))$ для растущей планеты, учитывая спектр скоростей планетезималей со среднеквадратичной относительной скоростью $\bar{v}'(m(t))$, переходя к переменной z и принимая во внимание, что согласно (Сафронов, 1954) $\rho v' = 4 \sigma_d / P$, получаем аналогично (12) и (14)

$$\frac{dz}{dt} = \frac{\sigma_0 (1 - z^2)}{P \delta r_{\max}} (I_1(\theta, z) + I_2(\theta, z)). \quad (17)$$

Здесь $I_1(\theta, z)$ и $I_2(\theta, z)$ – весьма громоздкие функции, полученные в результате интегрирования (16). Разлагая их в ряд по z и интегрируя полученное уравнение при $\theta = 2$, находим время роста Земли до относительного радиуса z с учетом влияния крупных тел:

$$t_{\text{III}} = \frac{b \delta r_{\max}}{\sigma_0} \left(\ln \frac{1+z}{1-z} - 0,43z - 0,04z^3 \right) \text{ лет}, \quad (18)$$

где $b = 0,07$ (слабо зависит от значений θ и q). Рост относительной массы Земли, вычисленный по (18) при тех же значениях параметров, что и по формулам (13), (15), показан кривыми 1 на рис. 5 а, б. Отметим, что кривые, построенные по формуле (18) и в результате численного счета (17), практически совпадают (при $z \leq 0,99$ относительная ошибка в массе $\Delta m/m < 1\%$).

На рис. 5 а можно видеть, что в предложенной нами модели учет роли крупных тел существенно ускорил набор массы на ранней и основной стадиях роста планеты: массы Марса ($\approx 0,1 m_{\oplus}$) Земля достигает примерно за 17 млн лет. К 50 млн лет её масса оказывается вдвое большей, чем в ранних моделях. Рисунок 5 б показывает, что тысячекилометровые тела

образуются уже в первые миллионы лет. Однако время роста до $0,97 m_{\oplus}$ (т. е. до $r = 0,99 r_{\oplus}$) осталось прежним $\sim 10^8$ лет.

Если на ранней стадии происходила не твердотельная аккумуляция, а планетезимали сначала росли в виде постепенно сжимающихся газопылевых сгущений вплоть до масс порядка 2–3-х лунных (см. предыдущий раздел), то время роста Земли до $m(t)$ на последующих стадиях сокращается примерно на 10 млн лет.

Новая модель дает времена роста масс тел на ранних стадиях (см. рис. 5 б), согласующиеся с изотопными данными образования тел с массами Весты и Марса, а решение проблемы трехкратного расхождения космохимической и динамической шкал формирования Земли предложено в (Витязев и др., 2003; Витязев, Печерникова, 2003). Образование тысячекилометровых тел уже в первые миллионы лет и их разогрев короткоживущим ^{26}Al (время полураспада 0,72 млн лет) и ударами до температуры плавления их недр позволяют интерпретировать показания Hf-W геохронометра как указание на плавление и дифференциацию в родительских планетезималиях и отсутствие дальнейшей существенной регомогенизации этого материала в ходе последующей аккумуляции планет земной группы. Э. М. Галимов при прочтении этой рукописи заметил, что согласно (Jacobson, 2008) регомогенизация неизбежна.

4. Процессы на заключительных стадиях формирования Земли и ее ранняя эволюция

Проблеме состояния «первичной» Земли и ее эволюции в первые 500 млн лет посвящены сотни публикаций. Отсутствие образцов пород указанных возрастов делает проблематичным выбор рабочей модели из десятка гипотез, предложенных только в последнее десятилетие. Мы занимаемся этой проблемой с конца 80-х гг., когда нам стало ясно, что Земля испытала существенный нагрев, частичное (неоднократное) плавление существенной части ее вещества уже в ходе роста планеты. На рис. 6 дана общая схема строящейся теории, где каждый отдельный блок, по сути, представляет собой отдельную проблему, каждой из которых посвящены десятки, а по изотопии и сотни исследовательских работ. Главной все же пока остается проблема дифференциации Земли на два основных резервуара – ядро и мантию. В современной Земле они составляют 99,5 % по массе вещества и не менее по энергетике. Мы не приводим известных профессионалам в этой области систем уравнений. В определенной мере они были выписаны в работах В. Мясникова и его школы более тридцати лет назад (см., например, (Мясников, Фадеев, 1980)). Проблемы описания возникновения

примитивных геосфер лежат не в трудности создания численных 2D- или 3D-моделей динамики ранней Земли. Проблема состоит в согласовании многочисленных указаний (и при этом все же недостаточных) на общий характер начального состояния Земли со стороны астрофизики, планетологии, геохимии и геологии.

4.1. Проблема крупнейших тел: мегаимпакт или макроимпакты?

Земля – дифференцированная планета. Если о современном состоянии геосфер мы знаем относительно много, то о времени их образования пока удручающе мало. В первую очередь важно определить, когда произошло расслоение (дифференциация) планеты на два основных резервуара – ядро и мантию. Основатель московской школы планетной космогонии академик О. Ю. Шмидт надеялся, что после создания работающей модели формирования Земли будут получены «начальные условия» для разработки моделей ее эволюции. В 60-е гг. В. С. Сафроновым (Сафронов, 1969), столь много внесшим в создание стандартной модели, были получены оценки распределения температуры в формирующейся Земле. По его оценке, к моменту завершения роста Земли ее температура была всюду ниже температуры плавления с температурным завалом (800 K) в центре, максимумом (1500 K) на глубинах порядка 500 км и спадом к поверхностной температуре порядка 0°C . Один из авторов этой статьи (А. В.) был приглашен В. С. Сафроновым в ИФЗ для разработки модели последующей эволюции Земли.

В наших работах с С. В. Маевой была построена компьютерная модель дифференциации Земли, в которой после разогрева долгоживущими U-Th- ^{40}K спустя несколько сот миллионов лет происходит дальнейший нагрев, достижение температуры плавления и начало дифференциации на железо и силикаты. Надо сказать, что в эти времена не было изотопных данных, позволяющих проверить эти модели. Существовали геохимические гипотезы о первичном возникновении железных ядер, на которые потом выпадает мантийный материал. Они были совершенно неудовлетворительны с точки зрения динамики формирования планет. Однако следует сказать, что гипотеза гетерогенной аккреции имела свои аргументы. Не исключено, что некоторые ее моменты надо будет учесть в дальнейших исследованиях.

Надо сказать, что модель позднего формирования земного ядра вступала в противоречие с открытием ядра у Марса с его древней поверхностью и верой всех планетологов, что Меркурий тоже прошел раннюю дифференциацию.

В конце 70-х гг. нами (Печерникова, Витязев, 1979, 1980) были пересмотрены результаты работ (Зиглина, 1976; Зиглина, Сафронов, 1976), посвященных оценке эксцентриситетов и наклонов орбит

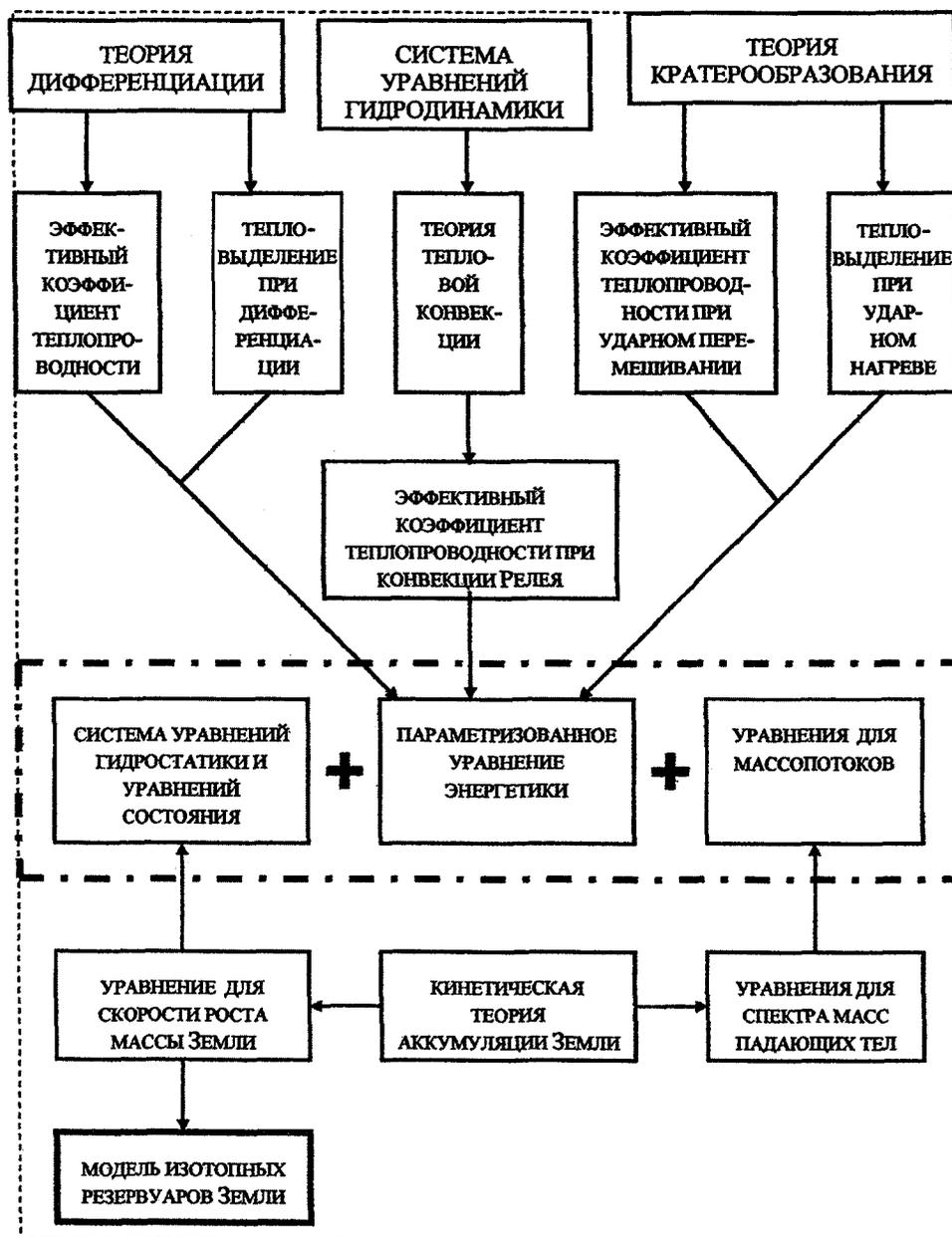


Рис. 6. Блок-схема модели Земли в катархее

растущих планет. Был сделан вывод о присутствии в зонах роста планет крупных (тысячекилометровых) тел. Стало ясно, что верхний предел на размеры тел (100 км по В. С. Сафронову), падающих на Землю, занижен на порядок (на три порядка по массе). С этого момента стало ясно, что оценки температуры первичной Земли В. С. Сафронова занижены в два-три раза. Следует отметить, что в известных монографиях (Сорохтин, Ушаков, 1991, 2002) эволюция Земли до сих пор рассматривается с начальными условиями по В. С. Сафронову. Теперь можно с уверенностью говорить, что эти взгляды не соответствуют современным данным. Так, в 1995–1997 гг. несколькими группами на основе анализа изотопных систем Sm-Nd (имеется в виду система с участием

короткоживущего изотопа ^{142}Nd) в SNC метеоритах показано, что дифференциация Марса – образование ядра и выделение коры – произошла в течение первых 100 млн лет. Указанные выше данные по Hf-W нескольких исследовательских групп подтвердили наш вывод о ранней дифференциации планетезималей и планет.

Мы продолжаем придерживаться полученного ранее нами вывода (Витязев и др., 1990; Витязев, Печерникова, 1996) о том, что Земля не была никогда ни «огненно-жидкой», ни «холодной». Нагреваемая ударами падающих тел со спектром масс $\propto m^{-q}$, где $q < 2$, а верхний предел («крупнейшее» тело после планеты), меняясь со временем, может на заключительных стадиях составлять до 0,01 от массы плане-

ты, растущая планета временами имеет гигантские очаги расплавов – высокотемпературные пятна на общем фоне субсолидусных температур. В этих подземных гигантских, но все же локальных, морях магмы должна происходить дифференциация. При определенных условиях, описываемых критерием «теплого взрыва», энергии гравитационной дифференциации становится достаточно, чтобы эта дифференциация перешла в глобальную.

При имеющемся согласии по стандартной модели образования планет между западной (в основном американской) и российской школами планетной космогонии есть существенное расхождение по одному весьма важному пункту. Это – величина верхнего предела в распределении масс падающих на Землю тел. Согласно гипотезе мегаимпакта образование системы Земля–Луна произошло вследствие столкновения протоЗемли с планетой (Тейя) с массой порядка массы Марса ($0,1 M_{\oplus}$). Согласно нашей модели макроимпактов (Витязев, Печерникова, 1996; Витязев, Печерникова, 1998) массы крупнейших падающих тел на поздних стадиях роста Земли не превышали массы Луны. Следствия для этих двух подходов различаются кардинально. В отличие от нашей модели первичная Земля после мегаимпакта представляет собой сплошной магматический океан. Формирование Луны по американской модели было вызвано последствием этого единичного удара и произошло в результате аккреции выброшенного вещества менее чем за несколько тысяч лет. По нашей модели формирование Луны происходило в течение миллионов лет за счет вещества, выброшенного с растущей Земли при макроимпактах, и тел протопланетного диска (Витязев, Печерникова, 1996). Следует сказать, что эта модель, как и другие модели, недостаточно разработана. В геохимическом плане она имеет те же недостатки, что и модель мегаимпакта. В динамическом плане не показана ее осуществимость: могут ли небольшие выбросы быть удержаны на орбите? Но этот же вопрос относится и к модели мегаимпакта.

Представляется, что выбор в пользу тех или иных моделей должен будет сделан на основании соответствия динамических параметров и космохимических данных наблюдаемым значениям.

В статье (Боярчук и др., 1998) были приведены оценки максимально возможного размера тела, падающего на Землю, исходя из имеющегося аналитического решения для классической задачи двух тел. Сделан вывод, что удар тела размером с Марс ведет в случае Земли к эксцентриситету ее орбиты, на порядок превышающему современный. Иными словами, модель мегаимпакта с массой Тейи порядка массы Марса, по мнению указанных авторов, не проходит. Мы рассмотрели обобщение классической задачи столкновения двух тел в поле центрального тела с учетом потери части энергии и вещества при столкновении.

4.2. Диссипативные столкновения протопланетных тел – к синтезу небесной механики и теории кратерообразования

При высокоскоростных ($5\div 10$ км/с и более) столкновениях тел происходит изменение их внутренней энергии E_{int} , кинетической энергии E и орбитального L и осевого L_s моментов. В теории кратерообразования пренебрегают изменением орбитальной энергии мишени, в то время как в задачах небесной механики не учитывают диссипативные потери энергии и вещества. Используя физически интересную область малости ряда параметров, мы (Lazarev, Vityazev, 2005, 2006) получили аналитические выражения, связывающие коэффициенты диссипативных потерь и динамические параметры тел после столкновения.

Постановка задачи. Пусть в сфере Хилла ($r < R_H$) центрального тела массы M_c (Солнца M_{\odot} или планеты M_p) происходит столкновение двух тел с массами M_1 и M_2 ($M_2/M_1 \ll 1$). В неинерциальной системе с центром в M_1 скорость тела перед столкновением V , где $V/V_K \ll 1$, $V_K = (GM_c/R)^{1/2}$, $V/V_e \ll 1$, $V_e = (2GM_1/r_1)^{1/2}$ – скорость убегания с M_1 .

При столкновении часть вещества M_+ тела M_2 присоединяется к M_1 ($M_+ \leq M_2$, $M_+/M_1 \ll 1$); часть вещества M_{\bullet} из кратера ($M_{\bullet}/M_1 \ll 1$) покидает сферу Хилла образовавшегося тела с массой $(M_1 + M_+)$ со скоростью V_{\bullet} . Часть ε_i кинетической энергии удара $M_2 V^2/2$ идет на дробление ($\varepsilon_{i,1}$), выброс ($\varepsilon_{i,2}$), плавление ($\varepsilon_{i,3}$) и другие диссипативные потери. При отсутствии диссипативных потерь коэффициент билиардности $\mu = 1$, с ростом диссипативных потерь $\mu = 1 - \varepsilon_i \rightarrow 0$. Обозначим $\varepsilon_{i,2} = M_2/M_1$, $\varepsilon_{\bullet,1} = M_{\bullet}/M_1$, $\varepsilon_{\bullet} = V_1/V$.

Решение задачи. В отличие от классической задачи 2-х тел небесной механики, в уравнении для момента импульса появляется второй член справа: $M_2 \mathbf{V} = (M_1 + M_+) \mathbf{V}_2 - M_{\bullet} \mathbf{V}_{\bullet}$. И, например, если до столкновения тела M_1 и M_2 двигались в одной плоскости, и тело M_1 имело круговую орбиту, то для приращения эксцентриситета тела M_1 после столкновения мы, используя известные интегралы задачи 2-х тел, получаем

$$\Delta e = \mu^{1/2} (\varepsilon_{i,2} - \varepsilon_{\bullet,1} \varepsilon_{\bullet}) (1 - \varepsilon_{i,2}) + \mathbf{O}(\mu, \varepsilon_{i,2}, \varepsilon_{\bullet,1}, \varepsilon_{\bullet}, \dots). \quad (19)$$

При $\mu = 1$, $\varepsilon_{\bullet,1}, \varepsilon_{\bullet} = 0$ имеем классику. Для более сложных начальных условий (нецентрального удара и т. д.) формулы отягощены тригонометрическими функциями, но вполне обозримы (Lazarev, Vityazev, 2005).

Из нашей оценки следует, что столкновения протоЗемли с телами размером с Луну, но не Марса, не противоречат наблюдаемому эксцентриситету и на-

клону орбиты системы Земля–Луна. Получено решение ограниченной задачи 2-х тел небесной механики, учитывающее изменение внутренней энергии тел при их столкновении. Путем интегрирования по функциям распределения тел по скоростям и массам теперь можно получать оценки интегральных потерь в системах взаимодействующих тел.

4.3. Спектр масс и скоростей падающих тел, состав тел и его вариации

В наших расчетах по стандартному сценарию формирования Земли получены спектр масс и скоростей тел, формировавших планету, и оценен темп роста планеты. Достаточно наглядное представление о массах тел в зоне растущей планеты и частоты их падений дает рис. 7.

Осредненный состав тел в зоне планет земной группы, включая пояс астероидов, согласно современной парадигме близок к составу хондритов. В то же время давно показано, что ни из одного отдельного класса углистых (CI, CM, CV, CO), обыкновенных (H, L, LL), энстатитовых (EH, EL) и других хондритов и ахондритов Землю построить нельзя. Можно подобрать смесь из известных классов метеоритов, представленных в земных коллекциях, удовлетворяющую одновременно изотопным, геохимическим и геофизическим критериям (Витязев, Печерникова, 1989; Печерникова, Витязев, 1989), но нет гарантии, что существенная доля вещества была привнесена планетезималями в среднем хондритового, но в остальном (содержание железа, степень окисленности и т. д.) весьма варибельного состава, которые либо полностью выпали на планеты, либо еще не обнаружены, например, в поясе астероидов.

4.4. Сводка данных по массовым расчетам ударов падающих тел

Диапазон размеров тел, падавших на растущую планету, огромен – от субмикронных размеров для межпланетной и межзвездной пыли до сотен километров в поперечнике для крупнейших тел, т. е. составлял 13 порядков. Физика ударных процессов для падающих тел в диапазоне 1–10 км изучалась в последние годы многими исследователями в связи с проблемой формирования кратеров на поверхностях Земли и других планет. Для заключительных стадий растущей Земли необходимо важны оценки последствий падений достаточно крупных 10–100 км тел, так как именно они определяли в основном характер процессов на этой стадии. Понятно, что процесс носит вероятностный характер, средняя частота падений показана на рис. 7.

Численные расчеты последствий ударов. Оценки долей расплавов, испаренного вещества, эрозии примитивной атмосферы. В ИДГ РАН ведутся массовые расчеты процессов, сопровождающих падения тел, в достаточно широких диапазонах

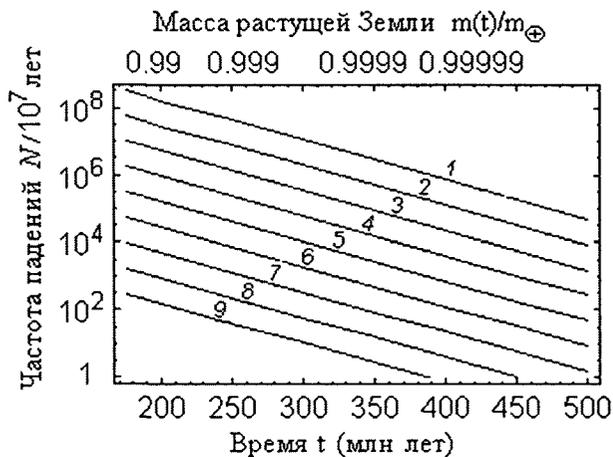


Рис. 7. Уменьшение со временем частоты столкновений растущей Земли с планетезималями в интервале диаметров: 1 – 0,5±1 км, 2 – 1±2 км, 3 – 2±4 км, 4 – 4±8 км, 5 – 8±16 км, 6 – 16±32 км, 7 – 32±64 км, 8 – 64±128 км, 9 – 128±256 км

масс и размеров тел, скоростей падения, углов вхождения в атмосферу, состава тел. Расчеты ведутся для различных вариаций свойств мишени, толщины и состава коры, присутствия океана той или иной глубины, различных вариантов теплового профиля и реологических свойств верхней оболочки. Для ранних стадий эволюции Земли существенно относительно высокая частота падений, т. е. кумулятивные эффекты множественных ударов. Поэтому нами была поставлена цель – получение параметризованных формул для интегральных оценок количества ударных расплавов, доли испаренного вещества и вещества, выбрасываемого на высотные орбиты, эрозии атмосферы и т. п. при падении множества тел.

Согласно численным расчетам В. Шувалова и В. Светцова (Shuvalov, Dypvik, 2004; Svetsov, 2006) испаренная масса верхней оболочки в единичном ударе составляет 0,07–0,1 от массы ударника для 50-километровых тел (для астероидных тел, имеющих скорости около 15–20 км/с). Испаренное порообразующее вещество быстро (сутки) остывает, конденсируется и выпадает на планету. Очень малая доля его (порядка первых процентов) может уходить в межпланетное пространство.

Согласно численным расчетам указанных авторов, отношение массы расплавленной мантии к массе ударника для тех же тел составляет от 10 для 50-километровых тел до 100 для 400-километровых. Результаты этих расчетов подтверждают вывод, полученный нами ранее (Витязев и др., 1990; Печерникова, Витязев, 2005). При падении меньших тел объемы расплавов быстро уменьшаются с уменьшением размера ударника, и выпадение части вещества в виде пыли и мелких обломков на растущую планету не приводит к существенному нагреву и плавлению. На основной стадии роста планеты, когда были достигнуты скорости падения больше

3–5 км/с и в то же время доля крупных тел по массе составляла более половины, верхняя оболочка планеты в местах ударов крупных тел претерпевала неоднократное плавление.

Примитивная атмосфера. На стадии аккумуляции Земли, когда поток падающих тел был достаточно велик, параметры ранней атмосферы в значительной степени определялись ударной дегазацией и эрозией. В ИДГ РАН по нашему предложению В. В. Светцовым (Светцов, 2007) путем численного моделирования ударов астероидов и комет с размерами от 100 м до 10 км были оценены потери атмосферы на Земле с ее современной атмосферой и Марсе с более плотной атмосферой из углекислого газа, которая могла быть на ранних стадиях его эволюции. Численное моделирование вертикальных ударов проводилось путем решения двумерных уравнений газовой динамики в цилиндрических координатах, начиная со стадии входа тела в атмосферу. Получены приближенные аппроксимирующие выражения потерь массы атмосферы и ударника в зависимости от их параметров и силы тяжести на планете. Характерные величины уносимой массы атмосферы при ударах астероидов (километровых и более размеров) оказываются порядка 0,01–0,1 от массы ударника, а при ударах долгопериодических комет – порядка 0,1–1 от массы кометы.

Согласно расчетам, параметры ранней атмосферы после окончания роста планеты существенно зависят от того периода аккумуляции, когда масса планеты составляет более 99 % от ее конечной величины. Более ранний период забывается, а в более поздний интенсивность притока массы недостаточна для существенного изменения массы образовавшейся до этого атмосферы.

Отметим, что результаты вычислений зависят от таких точно не известных входных параметров, как содержание атмосферных элементов в падающих телах, их распределение по массам и скоростям, размеры наибольших ударников. При вариации входных данных в допустимых пределах установившиеся к концу аккумуляции (99,9 % массы планеты) атмосферы имеют давление более 1 бар. Более совершенные модели должны учитывать взаимодействие выделяющихся при ударах газов с атмосферой и породами верхнего слоя планеты, физико-химическое состояние ранних атмосфер, сток газов в водные бассейны и учет глубинной дегазации примитивной части вещества, полученной планетой на ранних стадиях аккумуляции.

4.5. Сводка по энергетическим источникам и процессам теплопереноса

Наша сводка по энергобалансу ранней Земли приведена в табл. 2 (Печерникова, Витязев, 2005; Адушкин, Витязев, 2007).

4.6. Тепловые взрывы в ранней Земле и начало дифференциации

Нами (Витязев и др., 1990; Витязев, 2004) рассмотрены экзотермические тепловые режимы в недрах ранней Земли. Найдены условия, при которых в достаточно протяженных и прогретых локальных областях возможно самоускоренное развитие гравитационной дифференциации – отделения от силикатов более тяжелого вещества, образующего земное ядро.

Из табл. 2 видно, что в ходе формирования основных структурных единиц Земли – ее ядра и мантии – происходило значительное выделение энергии гравитационной дифференциации (эквивалентный нагрев на 2500°). В отличие от других механизмов ее темп мог значительно ускоряться и, как будет показано ниже, при определенных условиях принимать характер теплового взрыва.

Тепловыделение в ходе гравитационной дифференциации. При гравитационной дифференциации (ГД) в больших объемах вещества в гравитационном поле Земли высвобождающаяся потенциальная энергия вследствие вязкой диссипации переходит в тепло. Обратимся к простейшим моделям дифференциации двухкомпонентной среды. Если вязкости обеих несмесимых компонент малы и сравнимы по величине, то пригодна модель фильтрации одной жидкости через другую. В случае, когда одна из компонент – жидкость, для оценок можно использовать либо модель фильтрации через пористый скелет, либо модель опускания тяжелых (всплывания легких) включений в вязкой матрице. Рассмотрим некий объем V матрицы с вязкостью η , плотностью ρ_2 , имеющей включения с радиусом $a \ll V^{1/3}$ и плотностью $\rho_1 = \rho_2 + \Delta\rho$. Будем полагать, что объем достаточно мал ($V^{1/3} \ll R_\oplus$), и пространственно-временные вариации гидростатического давления P и силы тяжести g пренебрежимо малы. Темп выделения энергии гравитационной дифференциации в стоковом режиме ($Re \ll 1$) опускания включений пропорционален потоку избыточной плотности

$$\varepsilon_d \approx c(1 - c)\Delta\rho g v_d,$$

где c – доля объема, занимаемая включениями, а скорость

$$v_d = (1 - 2,5c) 2\Delta\rho g a^2 / 9\eta. \quad (20)$$

Полагая $c = 0,17$, $\Delta\rho = 4,5 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, $g = 10^3 \text{ см}\cdot\text{с}^{-2}$ и $\varepsilon_r(t_0)$ (мощность радиоактивных источников U, Th, ^{40}K 4,5 млрд лет назад) $= 2 \cdot 10^{-6} \text{ эрг}\cdot\text{см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$, получаем, что при $v_d \geq 2 \cdot 10^{-9} \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$ теплогенерация при ГД превышает теплогенерацию радиоактивными. Заметим, что на этой стадии роста Земли $dR_\oplus/dt \sim 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$.

Теплоперенос при гравитационной дифференциации. При дифференциации в недрах планеты теплоперенос вследствие конвективных движений может превышать кондуктивный теплоперенос. Для

Таблица 2

Энергобаланс Земли в первые 500 млн лет

ИСТОЧНИКИ		Эрг
1	Короткоживущие радиоактивные Al^{26} , Fe^{60}	10^{37}
2	Долгоживущие радиоактивные U, Th, K^{40}	$4 \cdot 10^{37}$
3	Энергия ударов падающих тел	$2 \cdot 10^{39}$
4	Энергия упругого сжатия	10^{37}
5	Энергия дифференциации	$1,5 \cdot 10^{38}$
6	Энергия приливной диссипации	10^{37}
7	Энтальпия падающих планетезималей	10^{37}
8	Энергия химических реакций *и фазовых переходов*	10^{37}
9	Солнечная энергия ИК – УФ + солн. ветер	$2,5 \cdot 10^{41}$

*в зависимости от эндо- или экзотермичности знак «-» или «+»

ПРОЦЕССЫ ТЕПЛО-МАССОПЕРЕНОСА		Nu
1	Ударное перемешивание	$10^2 - 10^5$
2	Адвективные течения	$10^2 - 10^5$
3	Конвективный теплоперенос	10
4	Кондуктивный теплоперенос Диффузионный массоперенос	1 1
5	Флюидный	?
6	Приливное пенеплирование	10
7	Ударный выброс на гелио- и геоцентрические орбиты	1–10 % M_{\oplus}

Краткое пояснение к таблице. Энергия короткоживущих изотопов выделяется в первые миллионы лет и существенна для нагрева крупнейших планетезималей и центральных областей будущих протопланет. Гравитационная энергия является самым мощным источником на стадии растущих планет, однако лишь ~10 % остается захороненной в недрах. В то же время энергия гравитационной дифференциации в ходе возникновения двух крупнейших резервуаров – ядра и мантии – почти полностью идет на нагрев недр. Во второй части таблицы приведены значения эффективного числа Нуссельта, указаны крайние значения, достигаемые в разное время, для соответствующих геосфер. Из таблицы видно, что на стадии роста Земли действовали ударное перемешивание и адвективные течения, сопровождавшие уход тяжелой фракции в ядро, на порядки превышающие по мощности современные геодинамические течения.

модели опускающихся включений соответствующий коэффициент теплопроводности λ_d часто представляют в виде $\lambda_d = \lambda \text{Re}^{a_1} \text{Pr}^{a_2} c^{a_3}$, где λ – обычный коэффициент теплопроводности, Re и Pr – числа Рейнольдса и Прандтля, $0,2 \leq a_1, a_2, a_3 \leq 1$. Мы используем здесь простое выражение (Витязев, 1974)

$$\lambda_d = \lambda \text{Pe}^{1/n}, \text{Pe} = \text{Re Pr} c = c v_d a / \kappa, \quad (21)$$

где Pe – число Пекле и $2 \leq n \leq 4$. Обратная пропорциональная зависимость $\text{Pe}(\eta)$ ведет к сильному росту λ_d при температурах T , близких к температуре плавления T_m . Полагая коэффициент обычной теплопроводности $\kappa = 10^{-2} \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, имеем $\text{Pe} \geq 1$, когда $\eta < 10^4 a^3$. Итак, с учетом тепловыделения и теплопереноса при ГД имеем уравнение теплопроводности:

$$\rho c_p \partial T / \partial t = (\lambda + \lambda_d) \Delta T + \varepsilon + \varepsilon_d. \quad (22)$$

Тепловая неустойчивость ГД. В растущей Земле уже при достижении ею массы порядка 0,1 от современной (размеры Марса) удары падающих тел приводят к существенному нагреву приповерхностных слоев ($T \sim T_m$). В течение десятка миллионов последующих лет на глубинах в сотни километров под поверхностью растущей планеты формируется слой полурасплавов с локальными очагами более жидкой магмы. Размеры этих очагов порядка размеров падающих тел r (от километровых до многих сотен километров). Функция распределения очагов по размерам отслеживает спектр размеров падающих тел $\propto r^{-4}$. Можно задаться вопросом: при каких условиях начавшаяся в некотором объеме гравитационная дифференциация перейдет в самоподдерживающийся или ускоренный режим развития?

В нашем случае нагрев дифференцирующегося вещества ведет к уменьшению вязкости и увеличе-

нию скорости опускания включений. Если ε_d мал ($\varepsilon_d < \varepsilon_r$ при $v < 2 \times 10^{-9}$ см $^{-1}$ ·с), нагрев материала поддерживается лишь ε_r . При достижении достаточно высокой температуры, скажем T_d (T_d выбрана как температура, при которой $\varepsilon_d = \varepsilon_r$), коэффициент вязкости записывается в обычной для геофизики форме $\eta = \eta_0 \exp(E(P)/RT)$, где E – энергия активации, R – универсальная газовая константа, предэкспоненциальный множитель считается независящим от температуры и давления. Вводя безразмерную температуру $\theta = (T - T_d) E/RT_d^2$, имеем

$$\exp(-E/RT) = \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta} - \frac{1}{\beta}\right), \quad (23)$$

где $\beta = RT_d/E$. Для матрицы магнезиальных силикатов $E(P_0)/R \cong 8 \times 10^4$ К. Естественно считать, что $T_d \approx T_m \sim 2000 \div 3000$ К, тогда $\beta \leq 0,1$ и, следовательно,

$$\exp(-E/RT) \approx \exp(\theta) \exp(-1/\beta). \quad (24)$$

Обычно принимают $E/RT \propto T_m/T$ и $T_m \approx T_{m0}(1 + \beta')$, где $\beta' = \nabla T_m h/T$. Для мантийных глубин $\nabla T_m \approx 1-3$ К·км $^{-1}$, следовательно, для $h \leq 100$ км $\beta' \leq 0,1$. Известно, что $\nabla T_m \sim \nabla T_d$. Поэтому и для β'_d , вводимого тем же путем, можно использовать те же оценки. Итак β, β', β'_d – малые параметры, которые дальше мы не рассматриваем. Тогда $v_d = v_0 e^\theta$. Следовательно, $\theta = 0$ вблизи $T = T_d$ и можно написать $\varepsilon_d = \varepsilon_r e^\theta$.

Рассмотрим фиксированный объем (плоский слой с фиксированными границами и мощностью h), пренебрегая зависимостью T_m, T_d, a и c от глубины z и времени t . Для безразмерных θ и координаты $\xi = 2z/h$ ($\xi = 0$ в середине слоя, $\xi = \pm 1$ на границах) вместо (22) имеем:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(1 + \text{Pe}_0 e^{\theta/n} \right) \frac{\partial \theta}{\partial \xi} + \Gamma_d e^\theta + \Gamma_r, \quad (25)$$

где $\tau = 4\kappa t/h^2$, $\text{Pe}_0 = (v_0 a c/\kappa)^{1/n}$, $\Gamma_d = \Delta \rho g c h^2 v_0 E/4\lambda R T_d^2$ и $\Gamma_r = \frac{\varepsilon_r h^2 E}{4\lambda R T_d^2}$.

Одновременно было рассмотрено аналогичное уравнение в форме Н. Семенова

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} &= -\gamma_\alpha \theta + \gamma_d \exp \theta + \gamma_r \equiv \\ &\equiv \frac{4\kappa}{h^2} [-(1 + P \exp(1/n)) + \Gamma_d \exp \theta + \Gamma_r], \end{aligned} \quad (26)$$

где $\gamma_r = \Gamma_r 4\kappa/h^2$, $\gamma_d = \Gamma_d 4\kappa/h^2$, $\gamma_\alpha = a/h\rho c_p$, $\alpha = \lambda(1 + P e^{1/n})/h$.

Теперь $T = (RT_d^2/E) \theta + T_d$ есть средняя температура в слое. Критические условия тепловой неустойчивости определяются, как обычно, касанием кривых теплоотвода и тепловыделения. При α , не

зависящей от θ , критические условия находятся из $\gamma_r + \gamma_d e^\theta = \gamma_\alpha \theta$, $\gamma_d e^\theta = \gamma_\alpha$.

Следовательно,

$$\theta_{cr} = (\gamma_r + \gamma_\alpha)/\gamma_\alpha = \ln(\gamma_\alpha/\gamma_d)_{cr}. \quad (27)$$

В частности, если $\gamma_r \ll \gamma_\alpha$, $\theta_{cr} = 1$ и $(\gamma_\alpha/\gamma_d)_{cr} = e$. Другими словами, если $\Delta \rho g c v_0 E h e > \alpha R T_d^2$, то правая часть (26) положительна и растет экспоненциально с θ . Рассмотрим здесь еще случай, когда α сильно и монотонно зависит от θ . Пренебрегая γ_r и полагая, что теплопотери $q^-(\theta) \propto \theta^n$, находим $\theta_{cr} = n$ и $(\gamma_d/\gamma_\alpha)_{cr} = n^n e^{-n}$. Полагая $q^-(\theta) = \gamma_\alpha' e^{\theta n}$ и $\gamma_r \ll \gamma_\alpha$, γ_d , находим $\theta_{cr} = n/(n-1)$ и $(\gamma_d/\gamma_\alpha)_{cr} = n/e(n-1)$. Видно, что при $n \rightarrow \infty$ и $\gamma_\alpha' = \gamma_\alpha$ мы имеем (27). Когда $n \rightarrow 1$, формально получаем $\theta_{cr} \rightarrow \infty$, $(\gamma_d/\gamma_\alpha)_{cr} \rightarrow \infty$ (анализ некорректен при $n \rightarrow 1/(1-\beta)$).

Если ГД сопровождается слабой релей-бенаровской конвекцией, то необходимо обобщение путем введения зависимости α от числа Нуссельта, в свою очередь зависящего от числа Рэлея $\text{Nu}(\text{Re})$ и в конечном счете опять от вязкости.

Для (25) ограничимся двумя случаями:

$$\lambda = \text{const}, \text{Pe}_0 e^{\theta n} \gg 1, \varepsilon_r \neq 0, \quad (28)$$

$$\lambda = \text{const}, \text{Pe}_0 e^{\theta n} \ll 1, \varepsilon_r = 0. \quad (29)$$

В первом случае теплоперенос при ГД или тепловой конвекции много сильнее кондуктивного. Во втором, наоборот, $\text{Pe} < 1$ и $\varepsilon_d \gg \varepsilon_r$. Два последних условия эквивалентны в случае $a^3 10^4 < \eta < a^2 10^{11}$ (пуаз). Ищем условия существования стационарного решения (25), удовлетворяющего граничным условиям $\theta = 0$ при $\xi = \pm 1$. Для первого случая с $n = 1$ имеем

$$\theta = \ln \left(\frac{\Gamma_d + \Gamma_r \cos \Gamma_r^{1/2} \text{Pe}_0^{-1/2} \xi}{\Gamma_d \cos \Gamma_d^{1/2} \text{Pe}_0^{-1/2}} - \frac{\Gamma_r}{\Gamma_d} \right). \quad (30)$$

Если $\Gamma_d \text{Pe}_0^{-1} \rightarrow \pi^2/4$, $e^\theta \rightarrow \infty$.

Для случая (29) имеем

$$\theta = \ln b (\cosh \sqrt{b \Gamma_d \xi / 2})^{-2}, \quad (31)$$

где константа b определяется из граничных условий. Это классический случай и, согласно Франк-Каменецкому, критические условия $\Gamma_{d,cr} = 0,88$, $\theta_{cr} = 1,2$ (плоский слой); $\Gamma_{d,cr} = 3,22$; $\theta_{cr} = 1,6$ (сфера).

Используя значения $\Gamma_{d,cr}$ и полагая $\rho c_p = 10^8$ эрг·см $^{-3}$, $RT_d^2/E = 50$ К, $g = 10^3$ см·с $^{-2}$, $\varepsilon_d = 2 \cdot 10^{-6}$ эрг·см $^{-3}$ ·с $^{-1}$ и $\kappa = 10^{-2}$ см 2 ·с $^{-1}$, находим, что $h_{cr} \approx 100$ км.

Случай подвижных границ. Ограничимся простейшей схемой и порядковой оценкой. Пусть в слое толщиной h и бесконечном по x, y происходит дифференциация, и нижняя граница, у которой скапливается тяжелая компонента, фиксирована. Если допустить, что все тепло из слоя идет на подплавление

верхней границы, элементарное уравнение теплового баланса дает $hc\Delta\rho gv = L\rho dh/dt$, где L – удельная теплота плавления. В ходе ГД с $dh/dt = v$ исчерпания не происходит, откуда следует необходимое условие устойчивого развития ГД: $h \geq L\rho/\Delta\rho gc$. Полагая $L = 100$ кал/г, $\rho = 5$ г/см³, $c = 0,17$, $\Delta\rho = 4,5$ г/см³, $g = 10^3$ см/с², находим $h_{cr} \approx 300$ км. Эта оценка игнорирует потери тепла на нагрев вышележащих слоев. Следовательно, при $h < h_{cr}$ ГД постепенно затухает. Итак, в магматических резервуарах с характерными размерами больше 100 км отделение железосодержащего (Fe–Ni–FeS + примеси) вещества могло самоускоряться.

Для больших (несколько сот километров) по мощности областей сферической оболочки выделение энергии дифференциации вело к подплавлению вмещающих горизонтов, способствуя переходу к глобальной дифференциации.

4.7. Глобальная дифференциация и образование примитивных ядра, мантии и коры

Используя оценки общего темпа роста Земли, знание распределения падающих тел по массам и скоростям, включая оценку верхнего предела, мы получаем возможность оценить меняющиеся со временем и в среднем по радиусу плотность, давление и температуру планеты. Для последней мы можем оценить и порядок флуктуаций в результате ударов крупных тел. Суммируя наши результаты, полученные за последнее десятилетие, с учетом последних данных по U–Th–Pb, Sm–Nd, Rb–Sr изотопии и короткоживущей Hf–W системе, можно сказать следующее: аналитические оценки и численные расчеты степени нагрева (вплоть до температур плавления), оценки времени начала и длительности расслоения растущей Земли на ядро и мантию показывают возможность развития и быстрого протекания дифференциации между силикатами и железно-никелевой компонентой, уходящей в ядро (Витязев, Печерникова, 1996; Печерникова, Витязев, 2005). Но (!) во всех «гидродинамических» уравнениях, описывающих локальную или глобальную дифференциацию, присутствует коэффициент вязкости, который даже для современных глубинных оболочек определяется с точностью до одного–двух порядков величин. Поэтому в оценке времени начала и длительности образования примитивных земного ядра и мантии мы вынуждены опираться на изотопные данные. Представляется, что данные по Hf–W и Sm–Nd системам говорят в пользу образования земного ядра в ходе формирования планеты. Уверенно говорить о том, что в первые 100 млн лет сформировалось ядро порядка 90–95 % по массе от современного или чуть меньше, мы пока не можем. Ситуация с примитивной корой (отношение масс ультраосновных и ТТГ (ТТГ)) также пока весьма неопределенна.

4.8. Средняя температура поверхности ранней Земли и проблема «потерянного» ксенона («missing xenon» problem)

Нами в (Vityazev et al., 2005; Печерникова, Витязев, 2005) предложено решение проблемы дефицита ксенона на Земле и Марсе, основанное на факте его обогащения по отношению к другим инертным газам в газ-гидратах и моделях ударной эрозии при падениях планетезималей на заключительных стадиях формирования планет.

По поводу степени дегазации недр, масс и составов атмосферы и гидросферы в первые сотни миллионов лет существует широкий спектр мнений – от предположения, что на этой стадии атмосферы и гидросферы не было вообще (naked stage), до гипотез о существовании массивной, подобной современной венерианской, состоящей в основном из углекислого газа атмосферы. Есть и промежуточные модели с умеренной массой атмосферы, содержащей азот, инертные газы уже в современных пропорциях, следы CO₂, CH₄, H₂S (SO₂), H₂O. Изотопные особенности древних (4,2–4,4 млрд лет) австралийских цирконов интерпретируются как указание на седиментогенез в присутствии водных бассейнов (Peck et al., 2001).

«Missing Xe problem» – старая гео-космо-химическая проблема, связанная с наблюдаемыми обилиями инертных газов в атмосферах Земли и Марса. С учетом добавленного радиогенного Ar и за вычетом теряемых вследствие диссипации Ne и, в меньшей мере Ne, содержание инертных газов подобно метеоритному (так называемым «планетарным газам»), за исключением 10–20 кратного дефицита Xe. Более 30 лет продолжались поиски возможного земного резервуара, обогащенного Xe по отношению к другим инертным газам Ne, Ar, Kr. Проверились льды ледяных шапок Антарктиды и Гренландии, разнообразные осадочные породы, ставились эксперименты по возможному вхождению Xe в высокобарические минералы ядра и мантии, однако результат оказался отрицательным. Попытки найти механизм, преимущественно удаляющий из Земли на какой-либо из стадий ее эволюции самый тяжелый из инертных газов или, наоборот, поставляющий летучие, обедненные Xe, не привели к решению проблемы дефицита ксенона. Значительные усилия, принятые для решения проблемы «потерянного ксенона», связаны с тем, что если он не спрятан где-нибудь в земном резервуаре, то либо материал, с которым он поступил на Землю, совершенно отличен от хондритов, либо мы не учитываем некий необычный механизм диссипации, удаляющий преимущественно самый тяжелый из инертных газов.

Недавно (Dickens, Kennedy, 2000) было обнаружено 20-кратное повышение содержания Xe относительно Ar в естественных и лабораторных CH₄ – газ-

гидратах. Согласно этим авторам, содержание Хе в современных океанских (96 % CH_4 + 4 % CO_2) газ-гидратах составляет $2 \cdot 10^{-7}$ при оцениваемом содержании углерода в газ-гидратах $7,5\text{--}15 \cdot 10^{18}$ г. Таким образом, общее содержание Хе в современных газ-гидратах $1\text{--}2 \cdot 10^{13}$ г, что составляет ≈ 1 % от его атмосферного обилия. Поэтому в современной Земле этот резервуар не может играть сколько-нибудь существенную роль в бюджете инертных газов.

Два факта позволяют выдвинуть предположение о весьма благоприятных условиях для широкого распространения газ-гидратов в ранней Земле. Во-первых, это известные данные о пониженной (на 25–30 %) светимости Солнца в первые сотни миллионов лет истории Земли. Во-вторых, это свидетельства об интенсивной дегазации недр в этот же период, получаемые, в частности, на основании данных об изотопных системах $^{129}\text{I} - ^{129}\text{Xe}$ и $^{244}\text{Pu} - ^{132}\text{Xe}$.

Третье важное обстоятельство, позволяющее предложить нетривиальное решение проблемы потертанного Хе – это высокий поток падавших в это время планетезималей (астероидного и кометного размеров и составов). Совместное рассмотрение указанных особенностей ранней Земли позволяет сделать предварительные оценки о возможной преимущественной потере Хе в ходе ударной эрозии приповерхностных земных слоев и водных бассейнов, содержащих газ-гидраты. Ниже мы приводим порядковые оценки для Земли.

Будем исходить из того, что необходимо объяснить потерю 10^{16} г земного Хе (в 10 раз больше, чем его содержание в современной атмосфере). Если он входил в abiогенные газ-гидраты (преимущественно $\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ранней Земли, то необходимо попутно удалить порядка 10^{22} г углерода и $1,5 \cdot 10^{23}$ г воды. Последняя цифра годится для случая ударной эрозии криосферы, но должна быть существенно увеличена в случае газ-гидратов в водных бассейнах. Так, если предположить, что в ранних водных бассейнах подстилающие слои газ-гидратов располагались в среднем на глубинах 500–1000 м, то попутно с частью слоя газ-гидратов в ударных выбросах должна теряться часть вышележащих водных объемов, могущая составить в сумме величину, сравнимую с массой современной гидросферы. Кроме того, часть воды теряется при ударах в водные бассейны, не имеющие газ-гидратов. Напомним, что масса воды в современных океанах $1,4 \cdot 10^{24}$ г, а в коре Земли $0,6 \cdot 10^{24}$ г. В карбонатах земной коры связано $\sim 4 \cdot 10^{23}$ г CO_2 . С учетом мантийного углерода суммарная масса CO_2 может составить $\sim 10^{24}$ г или $\sim 3 \cdot 10^{23}$ г для углерода.

Оценки валового содержания для примитивного вещества падающих на Землю планетезималей (90 % обыкновенных хондритов, 10 % углистых хондритов и ледяных ядер кометного состава ~ 1 %) дают для углерода $1,2 \cdot 10^{23}$ г и для воды $4,2 \cdot 10^{24}$ г. Какая доля водорода и воды была потеряна в ходе аккумуляции

Земли, а какая, за вычетом хорошо известных содержаний в коре и гидросфере, захоронена в глубоких недрах (для воды это неизвестное содержание в мантийных породах, а для углерода не исключенная возможность его присутствия и в земном ядре), остается предметом дебатов.

В соответствии со стандартной моделью будем считать, что Земля к моменту 4,5 млрд лет набирает 95 % своей массы, а оставшиеся тела в ее зоне питания с общей массой $3 \cdot 10^{26}$ г распределены по массам согласно функции распределения $n(m) \sim m^{-1,8}$ с верхним пределом по размерам вблизи 500 км. В ходе последующих 100–200 млн лет на Землю выпадает $\sim 10^{10}$ километровых тел, $\sim 10^7$ десятикилометровых и $\sim 10^3$ 100-километровых тел. Прирост радиуса за это время составляет первые сотни километров, а суммарная площадь кратерированной ими поверхности на три порядка превышает поверхность Земли. Иными словами, происходит многократное эродирование приповерхностных слоев на глубину, равную по порядку величины диаметрам ударников (Витязев, Печерникова, 1996). Для указанных размеров глубины кратеров превышают возможные глубины формирования газ-гидратных слоев. По разным оценкам в моделях кратерообразования в зависимости от скоростей ударников выброс вещества на околоземные орбиты составляет 1–10 % от массы ударника или $3 \cdot 10^{24}$ – $4,5 \cdot 10^{25}$ г. Можно ожидать, что основные потери приходится на летучие $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$, и, если газ-гидраты занимали существенную долю (десятки процентов) площади Земли, порядок цифр свидетельствует в пользу указанного механизма преимущественной потери Хе с соответствующими потерями углекислого газа и воды.

Пусть в рассматриваемый период времени 100–200 млн лет доля поверхности, занимаемая водной поверхностью, составляла величину $0 < \varepsilon_1 < 1$, а доля среднеглубоких ($100 \text{ м} < H < 1300 \text{ м}$) бассейнов с благоприятными физико-химическими условиями для существования неорганических газ-гидратов (для преимущественно $\text{CO}_2 \cdot 5,7\text{H}_2\text{O}$ это известный интервал на фазовой диаграмме по температуре $20^\circ\text{C} > T > -5^\circ\text{C}$ и давлению $1000 \text{ бар} > P > 1 \text{ бар}$) $0 < \varepsilon_2 < 1$. Среднюю мощность h газ-гидратных слоев примем равной типичной величине для современных земных газ-гидратных слоев – 200 м. При $\varepsilon_1 = 0,5$, $\varepsilon_2 = 0,5$ «мгновенный объем» газ-гидрата будет порядка $V_{\text{clatrate}} = 0,5 \cdot 0,5 \cdot 4 \cdot 10^{18} \cdot 2 \cdot 10^4 = 2 \cdot 10^{22} \text{ см}^3$, а потеря воды при выбранной средней глубине океана $H_c = 1000 \text{ м}$ составит $2 \cdot 10^{23}$ г. Поверхность, равная земной, покрывается кратерами, создаваемыми $N \sim 4 \cdot 10^6$ телами километровых размеров за время ~ 100 тысяч лет. При этом за пределы Земли при 1 % эффективности выброса за пределы земной атмосферы теряется $\sim 2 \cdot 10^{20}$ г газ-гидратов и $\sim 2 \cdot 10^{21}$ г воды. При выбранной средней глубине океана $H_c = 500 \text{ м}$ за 200 млн лет должна была быть потеряна масса воды, содержащаяся ныне

в океане и коре, $2 \cdot 10^{24}$ г. Аналогичные оценки для Марса можно найти в (Печерникова, Витязев, 2005; Vityazev et al., 2005).

Итак, данные по древнейшим австралийским цирконам свидетельствуют о том, что по крайней мере в моменты 4,4, 4,3, 4,2 и 4,1 млрд лет назад существовали водные бассейны. Но это означает присутствие атмосферы не менее 6–7 мбар. На то, что она не исчезала полностью, указывают данные о древности ^{129}Xe (если бы она удалялась полностью, то следов ^{129}Xe – продукта распада ^{129}I – в современной атмосфере не сохранилось бы). Данные по дефициту ксенона говорят об его удалении при ударах в газгидратные покровы, т. е. в пользу умеренно низких температур. В то же время при ударах крупных тел временно могли возникать сильные флуктуации температуры и состава атмосферы.

Мы сознаем, что этот раздел достаточно фрагментарен и включает рассуждения по поводу многих проблем, которые не вполне проработаны нами и иногда даже не обсуждались в достаточной мере в мировой литературе. Однако, имея в виду возможность продолжения работ в указанных направлениях по состоянию ранней Земли, мы сочли необходимым обозначить направления будущих исследований.

5. Остающиеся проблемы

1. Наше рассмотрение влияния на динамику протопланетного диска формирования СС в звездном скоплении – лишь начало работы в этом направлении. Необходимо тщательно исследовать возможные следствия тесного звездного окружения как на стадии формирования планетной системы, так и на раннем состоянии приповерхностных геосфер Земли.

2. С открытием эффективных механизмов диссипации газа из протопланетного диска (фотоиспарения или турбулентного выноса газа на периферию с последующей диссипацией) острота проблемы потери первичным околосолнечным диском 90 % его массы в значительной мере снимается. Однако и здесь предстоит большая работа.

3. Становится ясным, что массивные (камероновского типа) диски с глобальной гравитационной неустойчивостью должны порождать двойные звезды или системы звезда + планеты-гиганты. Умеренно массивные протопланетные диски (назовем их дисками Хаяши–Сафронова) порождают планетные системы типа СС. Остается их найти. Мало-массивные диски (типа альвен-аррениусовских) распадаются.

4. Наибольшие проблемы связаны с ранней Землей. Неуверенность в составе легкой примеси ядра и составе мантии в несколько процентов не является кардинальной трудностью для попыток смоделировать дифференциацию первичной Земли на ядро и

мантию. Однако для описания возможных составов примитивной коры, гидросферы и атмосферы указанные неопределенности в валовом составе тел, образовавших Землю, ведут к неопределенности обилия летучих (H_2O , CO_2 и др.) в несколько раз. Объединенные данные по изотопии кислорода ($^{16}\text{O}/^{17}\text{O}/^{18}\text{O}$), отношениям D/H, Ar/ H_2O и др. показывают, что кометное вещество и углистые хондриты могли принести не более нескольких процентов массы Земли. В пересчете на H_2O это может составить все же от нескольких единиц до десяти масс современной гидросферы ($2 \cdot 10^{24}$ г). Обыкновенные хондриты содержат существенно меньше летучих (~0,1 % H_2O), но и этого с небольшим избытком хватает для формирования гидросферы. В то же время расчеты по ударному кратерообразованию в процессе роста планеты указывают на то, что заметная доля (до нескольких процентов) вещества планетезималей и поверхности растущей планеты могла выбрасываться на гео- и даже гелиоцентрические орбиты. Летучие могли теряться в больших пропорциях, и потеря воды в несколько масс современного океана ($1,4 \cdot 10^{24}$ г) не считается невозможной. Наконец, следует еще знать, сколько летучих может содержаться в мантии. Имеющиеся оценки геохимиков и геофизиков сильно разнятся, консервативные оценки дают $\sim(1-3) \cdot 10^{24}$ г. SNC-метеориты марсианского происхождения содержат от 0,04 до 0,4 % воды по весу. Для земной мантии соответствующая масса воды составила бы от одной до нескольких масс современного океана. Не обсуждая здесь ситуацию по другим летучим, заметим лишь, что для углерода давно известна нижняя оценка массового содержания в Земле. Если весь углерод земных карбонатов перевести в атмосферу, то ее масса и состав будут близки к венерианской ($\sim 4,5 \cdot 10^{23}$ г). В сложившейся ситуации, по-видимому, необходимо прежде всего рассмотреть два крайних класса моделей с минимальным и максимальным содержаниями летучих. Для максимального варианта можно принять максимально возможный привнос (по массе) углистыми хондритами и кометным веществом в 10 % от массы Земли. Для «сухого» варианта Земли с минимальным обилием летучих можно задаться модельным составом, содержащим более 90 % вещества обыкновенных хондритов и менее 5 % вещества углистых хондритов, принимая минимальные содержания летучих с необходимой потерей в ударной дегазации. В рамках такого подхода для воссоздания первичных атмосферы и гидросферы можно использовать результаты экспериментов по ступенчатому отжигу образцов метеоритов. Исследование образцов, доведенных до плавления, может дать указание на дифференциацию, что и было сделано нами (Zetzer, Vityazev, 1996). Исследования показали, что, кроме первичной дифференциации на силикатную и металлическую компоненты, и та и другая подвергаются вторичным процессам ликвации. В лабораторных условиях (небольшие давления) в расплаве металла FeS

отделяется от FeNi, а в силикатной компоненте проявляется отделение очень небольшой части компоненты анортозитового состава (аналог первичной коры?) от прочей, в среднем, ультраосновной компоненты (примитивная мантия?). Этот результат подтверждает ранние эксперименты по плавлению образцов углестого хондрита Allende и силикатной части обыкновенного хондрита Jilin и других метеоритов, но требует дальнейшего осмысления.

6. Выводы

1. Разработана модифицированная теория образования планет Солнечной системы, учитывающая особенности формирования СС в тесном звездном окружении.
2. Получена формула роста Земли для ранних и поздних стадий, согласующаяся с последними данными по коротко- и долгоживущим изотопам.
3. Рассчитаны темпы поступления вещества и энергии в недра Земли в первые 0,5 млрд лет.
4. Даны оценки спектра масс и скоростей, состава тел, падавших на Землю.
5. Рассмотрены энергетика и условия начала дифференциации в недрах растущей планеты.
6. Приведены результаты падения тел разных масс и следствия множественных ударных событий.
7. На основании комплекса геологических и изотопных данных, с учетом данных по ударной бомбардировке древней Земли получены ограничения на среднюю температуру и минимальную массу первичной атмосферы планеты 4–4,4 млрд лет назад – умеренно холодный климат с редкими высокотемпературными флуктуациями, вызванными падениями крупных тел.

Литература

- Адушкин В. В., Витязев А. В. (2007) Происхождение и эволюция Земли: современный взгляд // Вестник РАН. Т. 77. № 5. С. 396–402.
- Боярчук А. А., Рускол Е. Л., Сафронов В. С., Фридман А. М. (1998) Происхождение Луны: спутниковый рой или мегаймпакт? // ДАН. Т. 361. № 4. С. 481–484.
- Витязев А. В. (1974) Неизотермическая неустойчивость гравитационной дифференциации. Препринт КФАН. ИФЗ АН СССР. 24 с.
- Витязев А. В. (1983) Модели образования и ранней эволюции планет земной группы // Геохимия радиогенных изотопов на ранних стадиях эволюции Земли. М.: Наука. С. 42–60.
- Витязев А. В. (2004) Тепловые взрывы в ранней Земле // Физика горения и взрыва. Т. 40. № 6. С. 121–125.
- Витязев А. В., Печерникова Г. В. (1989) Оценки состава допланетных тел, формировавших Землю, по их плотностям и изотопному составу кислорода // 13-й Всесоюзный симпозиум «Изотопы в гидросфере». М.: Институт водных проблем АН СССР. С. 93–94.
- Витязев А. В., Печерникова Г. В. (1996) Ранняя дифференциация Земли и проблема лунного состава // Физика Земли. № 6. С. 3–16.
- Витязев А. В., Печерникова Г. В. (2003) Происхождение геосфер: новые результаты и остающиеся проблемы // Геофизические процессы в нижних и верхних оболочках Земли: Сборник научных трудов ИДГ РАН / Отв. ред. Ю. И. Зецер. М.: ИДГ РАН. Кн. 2. С. 13–25.
- Витязев А. В., Печерникова Г. В., Сафронов В. С. (1978) Предельные массы, расстояния и времена аккумуляции планет земной группы // Астрон. журн. Т. 55. С. 107–112.
- Витязев А. В., Печерникова Г. В., Сафронов В. С. (1990) Планеты земной группы: Происхождение и ранняя эволюция. М.: Наука. 296 с.
- Галимов Э. М. (2004) О происхождении вещества Луны // Геохимия. № 7. С. 595–606.
- Галимов Э. М., Кривцов А. М., Забродин А. В., Легкоступов М. С., Энеев Т. М., Сидоров Ю. И. (2005) Динамическая модель образования системы Земля–Луна // Геохимия. № 11. С. 1139–1150.
- Зиглина И. Н. (1976) Влияние сближений тел роя с растущей планетой на эксцентриситет ее орбиты // Астрон. журн. Т. 53. Вып. 6. С. 1288–1294.
- Зиглина И. Н., Сафронов И. С. (1976) Осреднение эксцентриситетов орбит тел, объединяющихся в планету // Астрон. журн. Т. 53. Вып. 2. С. 429–435.
- Зимица Г. И., Витязев А. В. (2007) Магнито-гидродинамика околосвездных газопылевых дисков // Труды X Конференции молодых ученых «Современные проблемы в астрофизике и физике космической плазмы». БШФФ-2007. Иркутск: Изд-во ИСЗФ СО РАН. С. 212–214.
- Котелкин В. Д., Лобковский Л. И. (2007) Общая теория эволюции планет и современная термохимическая модель эволюции Земли // Физика Земли. № 1. С. 26–44.
- Мясников В. П., Фадеев В. Е. (1980) Гидродинамические модели эволюции планет земной группы. М.: ВИНТИ. 207 с.
- Печерникова Г. В. (2004) Крупные тела сокращают шкалу времени роста Земли // Динамика взаимодействующих геосфер: Сборник научных трудов ИДГ РАН / Отв. редактор Ю. И. Зецер. М.: ИДГ РАН. С. 217–223.
- Печерникова Г. В. (2005) Время роста Земли // ДАН. Т. 401. № 3. С. 391–394.
- Печерникова Г. В., Витязев А. В. (1979) Массы крупнейших тел и дисперсия скоростей при аккумуляции планет // Письма в «Астрон. журн.». Т. 5. С. 54–59.
- Печерникова Г. В., Витязев А. В. (1989) $\delta^{17}\text{O}$ – $\delta^{18}\text{O}$ -р ограничения на состав планетезималей, формирующих Землю // XII Всесоюзный симпозиум по стабильным изотопам в геохимии. М.: ГЕОХИ АН СССР. С. 91–92.
- Печерникова Г. В., Витязев А. В. (2005) Импакты и эволюция ранней Земли // Катастрофические воздействия космических тел / Под ред. В. В. Адушкина и И. В. Немчинова; Институт динамики геосфер РАН. М.: ИКЦ «Академкнига». С. 251–265.

- Сафронов В. С. (1954) О росте планет в протопланетном облаке // Астрон. журн. Т. 31. С. 499–510.
- Сафронов В. С. (1969) Эволюция допланетного облака и образование Земли и планет. М.: Наука. 244 с.
- Светцов В. В. (2007) Потери и пополнение атмосферы за счет ударов космических тел на Земле и Марсе // Астрон. вестник. Т. 40. № 1. С. 33–46.
- Сорохтин О. Г., Ушаков С. А. (1991) Глобальная эволюция Земли. М.: Изд-во МГУ. 446 с.
- Сорохтин О. Г., Ушаков С. А. (2002) Развитие Земли: Учебник / Под ред. академика РАН В. А. Садовниченко. М.: Изд-во МГУ. 560 с.
- Adams F. C., Hollenbach D., Laughlin G., Gorti U. (2004) Photoevaporation of circumstellar disks due to external far-ultraviolet radiation in stellar aggregates // *Astrop. J.* V. 611. Issue 1. P. 360–379.
- Balbus S. A., Hawley J. F. (1991) A powerful local shear instability in weakly magnetized disks. I – Linear analysis // *Astrop. J.* V. 376. P. 214–233.
- Bizzarro M., Ulfbeck D., Trinquier A., Thrane K., Connelly J., Meyer B. (2007) Evidence for a late Supernova injection of ^{60}Fe into the protoplanetary disk // *Science*. V. 316. № 5828. P. 1178–1181.
- Connolly H. C. (2005) From stars to dust: looking into a circumstellar disk through chondritic meteorites // *Science*. V. 307. № 5706. P. 75–76.
- Dickens G. R., Kennedy B. M. (2000) Proceeding of the Ocean Drilling Program, Scientific Results / Eds. C. K. Paull et al. V. 164. P. 165–170.
- Efremov Yu. N. (1998) The formation of Star Clusters // *American Scientist* online. V. 86. № 3. P. 264–275.
- Gammie C. F. (1996) Layered Accretion in T Tauri Disks // *Astrophys. J.* V. 457. P. 355–362.
- Hayashi C., Nakazawa K., Nakagawa Y. (1985) Formation of the solar system // *Protostars and Planets II* / Eds. D. C. Black, M. S. Matthews. Tucson: The University of Arizona Press. P. 1155–1176.
- Kleine T., et al. (2002) Rapid accretion and early core formation on asteroids and the terrestrial planets from Hf-W chronometry // *Nature*. V. 418. P. 952–955.
- Krivtsov et al. (2004) Rotational collapse of dust-gas cloud as possible origin for planet systems // *Book of Abstracts Summer School «Advanced Problem of Mechanics 2004»*, June 24 – July 1. St. Petersburg, Russia. P. 63.
- Lazarev M. P., Vityazev A. V. (2005) Dissipative collisions of asteroid-sized bodies // *Vernadsky-Brown Microsymp.* 42. Oktober 10–12. Moscow, Russia. CD.
- Lazarev M. P., Vityazev A. V. (2006) Dissipative collisions of asteroid-sized bodies // *Geophysical Research Abstracts*, EGU. Vienna, Austria. V. 8. 07128.
- Momose V., Kitamura Y., Yokogawa S., Kawabe R., Tamura M., Ida S. (2003) Investigation of the physical properties of protoplanetary disks around T Tauri Stars by a High-resolution Imaging Survey at $\lambda = 2 \text{ mm}$ // *IAU 8th Asia-Pacific Regional Meeting, ASP Conference Series* / Eds. S. Ikeuchi, J. Hearnshaw, T. Hanawa. V. 289. P. 85–88.
- Pechernikova G. V., Vityazev A. V. (2005) Growth of condensations in the preplanetary disk and the planets formation // *Abstracts of Vernadsky-Brown MicroSymp.* 42. Moscow. CD.
- Pechernikova G. V., Vityazev A. V. (2007) Origin of the Solar system in compact area of star formation of Orion nebula type // *Abst. Intern. Symp. «Origin and Evolution of Biosphere and Photonics of Nucleic Acids»*. Terskol. P. 21.
- Peck W. H., Valley J. W., Wilde S. A., Graham C. M. (2001) Oxygen isotope and rare elements in 3.3 to 4.4 Ga zircons: Ion microprobe evidence for high $\delta^{18}\text{O}$ continental crust and oceans in the Early Archean // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V. 65. № 22. P. 4215–4229.
- Safronov V. S., Zvjagina E. V. (1969) Relative sizes of largest bodies during the accumulation of planets // *Icarus*. V. 10. P. 109–118.
- Shoenberg R., et al. (2002) New W-isotope evidence for rapid terrestrial accretion and very early coreformation // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 66. № 17. P. 3151–3160.
- Semenov D., Wiebe D., Henning Th. (2004) Reduction of chemical networks. II. Analyses of the fractional ionization in protoplanetary discs // *A&A*. V. 417. P. 93.
- Semenov D., Wiebe D., Henning Th. (2006) Gas-Phase CO in Protoplanetary Discs: A Challenge for Turbulent Mixing // *ApJL*. V. 647. P. L57.
- Shuvalov V., Dypvik H. (2004) Ejecta formation and crater development of the Mjolnir impact // *Meteoritics and planetary Science*. V. 39. № 3. P. 467–479.
- Svetsov V. V. (2006) Numerical modelling of large asteroidal impacts on the Earth // *Int. Impact Engng.* V. 29. P. 671–682.
- Takayoshi Sano et al. (2000) Magnetorotational instability in protoplanetary disks // *Astrop. J.* V. 543. P. 486–501.
- Vityazev A. V., Bashkurov A. G., Pechernikova G. V. (2006) Gravity-MHD of gas-dust disk near young Sun: dissipate stage // *37 LPSC. Sess.* 118. № 1860.
- Vityazev A. V., Pechernikova G. V. (1998) Macroimpacts and crust and atmosphere forming in early terrestrial history // *Planetary Systems: the long view* / Eds. L. M. Celnikier and J. Tran Thanh Van. France: Editions Frontieres. P. 95–97.
- Vityazev A. V., Pechernikova G. V., Bashkurov A. G. (2003) Accretion and differentiation of terrestrial protoplanetary bodies and Hf-W chronometry // *LPSC*. № 1656. Sess. 85.
- Vityazev A. V., Pechernikova G. V. (2005) Bashkurov A. G. «Missing Xenon» problem and climate of the early Earth. // *36 LPSC. Sess.* 118. № 1719.
- Vityazev A. V., Pechernikova G. V., Bashkurov A. G. (2006) Dissipate stage of protoplanetary disk. Gravity-MHD effects // *EGU General Assembly 2006*, Vienna, Austria, 02–07 April 2006, ID-NR: EGU06-A-06661.
- Yin Q. Z., et al. (2002) A short timescale for terrestrial planet formation from Hf-W chronometry of meteorites // *Nature*. V. 418. P. 949–952.
- Zetter J. I., Vityazev A. V. (1996) Experiment «Tsarev» and differentiation of chondritic bodies // *Worlds in Interaction: Small Bodies and Planets of the Solar System* / Eds. H. Rickman and M. J. Valtonen. Kluwer Academic Publishers. P. 474–480; *Earth, Moon, and Planets*. V. 72. № 1–3.

НЕКОТОРЫЕ МОДЕЛИ ОПИСАНИЯ ПРОТОПЛАНЕТНОГО ДИСКА СОЛНЦА НА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ЕГО ЭВОЛЮЦИИ

А. В. Забродин^(*), **Е. А. Забродина**^(**), **М. С. Легкоступов**^(*),
К. В. Мануковский^(**), **Л. А. Плинер**^(*)

^(*)Институт прикладной математики им. М. В. Келдыша РАН

^(**)Институт теоретической и экспериментальной физики им. А. И. Алиханова
E-mail: zabrodin@kiam.ru

Рассмотрены аналитическая и численная модели описания протопланетного диска Солнца на начальной стадии его эволюции. Получены аналитические решения для протопланетного диска Солнца и решения для планетных газопылевых колец протопланетного диска. Выполнены численные расчеты стационарных состояний планетных колец протопланетного диска и эволюции протопланетного кольца, находящегося в нестационарном состоянии. Приведены результаты аналитических и численных расчетов, их анализ и сравнение. Предложена модель образования планетной солнечной системы.

Введение

Известно, что протопланетный диск Солнца играет определяющую роль в образовании солнечной планетной системы.

Образование самого протопланетного диска Солнца непосредственно связано с образованием Солнца как звезды. Гипотезы образования Солнца и солнечной системы можно разделить на две группы. Первая из них восходит к классическим гипотезам Канта и Лапласа о совместном образовании Солнца и его планетной системы из единой протосолнечной туманности. Вторая гипотеза предполагает раздельное образование Солнца и его протопланетного диска, из которого впоследствии сформировались планеты. В данных исследованиях авторы придерживаются гипотезы о совместном образовании Солнца и его планетной системы из единой протосолнечной туманности.

Настоящие исследования посвящены эволюции уже образовавшегося протопланетного диска Солнца на ее начальной стадии.

Строго говоря, эволюция протопланетного диска Солнца в ее полной и адекватной физическим процессам постановке должна решаться в рамках общей проблемы образования Солнечной системы. В этом случае эволюция протопланетного диска логически следует из определенной фазы эволюции Солнечной системы. В такой постановке задача является чрезвычайно сложной, и в настоящее время

только намечаются пути ее решения. Решение этой задачи в полной постановке возможно методами численного моделирования на основе полных физически адекватных многомерных численных моделей образования Солнечной системы с использованием современных вычислительных систем, например, таких как МВС-1000 Института прикладной математики им. М. В. Келдыша РАН. При отсутствии полных моделей актуальным становится построение упрощенных аналитических и численных моделей для отдельных этапов сценария образования Солнечной системы, способных правильно описать основные физические процессы на соответствующем этапе.

В настоящих исследованиях была использована приближенная аналитическая модель, впервые предложенная в работах (Имиенник, Мануковский, 2000, 2004) при исследованиях атмосферы вращающегося коллапсара.

Численные расчеты проводились на основе методик и программных средств двумерного программного комплекса FANT, разработанного в Институте прикладной математики им. М. В. Келдыша РАН (*Метод 2D численного расчета газодинамических потоков в подвижных сетках*, 1989).

1. Общая постановка задачи

Процессы образования протопланетных дисков и соответствующих им планетных систем существенным образом зависят от процессов эволюции космической системы, в которой рассматриваются эти явления. Это относится и к образованию планетных тел в Солнечной системе. Например, известно, что в

Исследования проведены при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 18 «Проблема зарождения биосферы Земли и ее эволюции».

межзвездных облаках не образуются изолированные планетные тела, более того, в них не наблюдается рост частиц пыли более 10^{-5} – 10^{-4} см (Гринберг, 1979). Предполагается, что в облаках межзвездного пространства существуют процессы, препятствующие росту пылевых частиц. В одной из гипотез таким процессом, который «стабилизирует» размер частиц, является столкновение облаков в межзвездном пространстве (Гринберг, 1979).

Таким образом, образование протопланетного диска Солнца нельзя рассматривать вне зависимости от процессов образования Солнца как звезды, т. е. от модели образования Солнечной системы.

1.1. Модель образования Солнечной системы

В общих чертах модель образования Солнечной системы была принята в следующем виде.

1. Солнце и его протопланетный диск образовались путем единого процесса гравитационного сжатия вращающейся протосолнечной газопылевой туманности (аналогично, как это было предсказано Лапласом) (*Происхождение солнечной системы*, 1976, с. 18; Макалкин, Дорофеева, 1995, с. 99).
2. Формирование Солнца как звезды произошло за промежуток времени, равный примерно $0,1 \cdot 10^6$ лет (Макалкин, Дорофеева, 1995, с. 101). Солнце за этот период аккумулировало около 90 % своей массы. В это же время (одновременно с формированием Солнца) происходило образование протопланетного диска Солнца. На этой стадии Солнце окружено непрозрачной аккреционной оболочкой, которая поглощает интенсивное излучение молодого Солнца и переизлучает его в инфракрасном диапазоне.
3. Данные последних лет показывают, что коллапс межзвездной газопылевой туманности протекал таким образом, что по крайней мере часть этой туманности не была полностью испарена и гомогенизирована (Галимов, 1995, с. 26). На последующих этапах температура протопланетного диска Солнца падала и происходила конденсация первоначально высокотемпературного газа в той части, где ранее протекали процессы испарения.
4. Вторая стадия формирования Солнечной системы соответствует стадии Т Тельца до выхода Солнца на главную последовательность (Макалкин, Дорофеева, 1995, с. 100; Larson, 1972a, b; *Происхождение солнечной системы*, 1976). К началу второй стадии вокруг Солнца может сохраниться лишь незначительная по массе прозрачная часть аккреционной оболочки. Более значительная ее часть может находиться вдали от звезды в виде тора, окружающего звезду и вхо-

дящего в состав протопланетного диска. На второй стадии идет более медленное формирование протопланетного диска Солнца, и эта стадия по ее продолжительности оценивается примерно в 10^6 – 10^7 лет (Макалкин, Дорофеева, 1995, с. 100; Larson, 1972b; *Происхождение солнечной системы*, 1976, с. 207).

5. Солнечный ветер возникает на второй стадии. По разным источникам информации продолжительность солнечного ветра несколько различается (Галимов, 1995; Макалкин, Дорофеева, 1995; Larson, 1972b), но, вероятно, ее можно оценить равной примерно 10^6 лет.
6. Планетная система Земля–Луна образовалась из зоны протопланетного диска Солнца, находящейся на расстоянии около 1 а. е. от Солнца. Средние параметры среды этой зоны диска следующие: плотность $\sim 10^{-9}$ г/см³, температура ~ 400 К (Макалкин, Дорофеева, 1996, с. 509).

2. Состав среды протопланетного диска Солнца

Для описания эволюции протопланетного диска Солнца весьма важен состав его среды.

По данным работ (*Происхождение солнечной системы*, 1976; Макалкин, Дорофеева, 1995) состав протопланетного диска Солнца на 98 % состоит из газа, в котором обилия по массе молекулярного водорода, гелия и всех остальных веществ составляют соответственно 0,71; 0,28; 0,01. На пылевые частицы приходится по массе от 0,5 до 1,5 %.

Одним из ключевых вопросов в эволюции протопланетного диска является поведение его пылевой компоненты, а именно: рост размеров частиц и возможность образования достаточно крупных тел, способных далее расти с помощью своего тяготения. Этот вопрос относится к числу наиболее сложных и не решенных до настоящего времени. По существу от решения этого вопроса зависит путь эволюции планетной системы Солнца. Если реализуется возможность независимого образования достаточно крупных твердых тел, дальнейший рост которых возможен за счет их тяготения, то это путь, который описывается моделью Шмидта–Сафронова (Сафронов, 1969), в противном случае может быть справедлива, например, капельная модель, предложенная Т. М. Энеевым и Н. Н. Козловым (Энеев, Козлов, 1981a, б; Энеев, 1993), или ее модификация (Галимов и др., 2005). В межзвездных облаках размер частиц пыли не превышает 10^{-4} – 10^{-5} см (Гринберг, 1979), что обусловлено существованием процессов, которые ограничивают рост размеров частиц. Существуют ли такие процессы в протопланетном диске? Ответ на этот вопрос остается открытым. Ряд авторов утверждает, что в протопланетном диске Солнца может происхо-

дуть рост размеров частиц при столкновении между собой за счет их слипания (*Происхождение солнечной системы*, 1976; Сафронов, 1969). Предлагаемые возможные механизмы слипания частиц пыли: ван-дерваальсовы силы; разные типы «радиационного» спекания (*Происхождение солнечной системы*, 1976, с. 413); эффект холодной сварки (Сафронов, 1969, с. 139) и др. Произойдет ли слипание или дробление частиц при столкновении, зависит от их относительной скорости. По данным работ (Макалкин, Дорофеева, 1995, 1996) в протопланетном диске Солнца частицы достигают распределения по размерам, в котором имеются и мелкие частицы размером около 1 мкм, поддерживающие высокую непрозрачность вещества диска, и крупные около 1 см. Средний размер пылевых частиц составляет несколько десятков микрон.

Так как в данных исследованиях изучалась эволюция протопланетного диска на ее начальном этапе, то было принято, что пылевые частицы однородно распределены по объему протопланетного диска, а их размер не сильно отличался от размера пылевых частиц в протосолнечной туманности.

Для описания поведения протопланетного диска необходимо знать уравнение состояния его среды.

2.1. Уравнение состояния среды протопланетного диска

Итак, допустим, что начальный состав среды протопланетного диска имеет распределение плотности пылевой компоненты, близкое к однородному, и содержание пыли по массе не превышает нескольких процентов. При этих условиях можно показать, что усредненные параметры данной среды с достаточной точностью описываются уравнением состояния идеального газа (*Механизм аккумуляции планетарных тел*, 2004).

Так, по данным работы (Макалкин, Дорофеева, 1995), если на пылевые частицы приходится по массе около 1,5 % вещества солнечного состава, то для такой среды молекулярный вес равен 2,53, а показатель адиабаты – 1,43. Описание протопланетного облака в приближении идеального газа дает достаточно точную картину поведения его некоторых средних характеристик, а именно тех, которые локально определяются газовой компонентой, даже в том случае, когда пылевая компонента конденсируется и превращается в твердое вещество.

3. Упрощенная модель протопланетного газопылевого диска Солнца

Рассмотрим солнечную систему на стадии, когда уже образовалось Солнце, а аккреционные процессы в протопланетном диске завершились. Будем

считать, что в этот момент протопланетный диск однороден по составу и его вещество удовлетворяет уравнению состояния идеального газа. Примем также, что $M_d \ll M_\odot$, где M_d – масса протопланетного диска, в этом случае оправдано использование приближения Роша с центральным источником гравитационного поля (Имшенник, Мануковский, 2000, 2004; Мануковский, 2005). Существенно, что при этом не учитывается излучение.

3.1. Аналитическое решение

Для принятой модели система уравнений гидростатического равновесия в сферической системе координат примет вид (Мануковский, 2005):

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial r} = r\Omega^2 \sin^2 \theta - \frac{GM_S}{r^2}, \quad (3.1.1)$$

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial \theta} = r^2 \Omega^2 \sin \theta \cos \theta, \quad (3.1.2)$$

где P, ρ – давление и плотность вещества; r, θ – сферические координаты; $\Omega(r, \theta)$ – угловая скорость вращения; G – гравитационная постоянная; M_S – масса протосолнца. Будем считать, что вещество диска подчиняется политропному уравнению состояния:

$$P(\rho) = K\rho^\gamma. \quad (3.1.3)$$

В этом случае исходная система уравнений (3.1.1), (3.1.2) преобразуется к виду:

$$A \frac{\partial \rho^{\gamma-1}}{\partial r} = r\Omega^2 \sin^2 \theta - \frac{GM_S}{r^2}, \quad (3.1.4)$$

$$A \frac{\partial \rho^{\gamma-1}}{\partial \theta} = r^2 \Omega^2 \sin \theta \cos \theta, \quad (3.1.5)$$

где $A = K\gamma/(\gamma-1)$. Или в эквивалентной записи:

$$A \frac{\partial \rho^{\gamma-1}}{\partial r} = \frac{1}{2} \Omega^2 \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \sin^2 \theta) + GM_S \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \right), \quad (3.1.6)$$

$$A \frac{\partial \rho^{\gamma-1}}{\partial \theta} = \frac{1}{2} \Omega^2 \frac{\partial}{\partial \theta} (r^2 \sin^2 \theta) + GM_S \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{r} \right). \quad (3.1.7)$$

Рассмотрим законы вращения с угловой скоростью, зависящей только от цилиндрического радиуса $\tilde{r} = r \sin \theta$ (далее в разделе \tilde{r}, \tilde{z} – цилиндрические координаты, r – сферический радиус), т. е. вида $\Omega = \Omega(\tilde{r})$. Введем функцию $Y(x)$, такую что

$$\frac{dY}{dx} = -\frac{1}{2} \Omega^2(x), \quad (3.1.8)$$

где $x = (r \sin \theta)^2$. Тогда система уравнений (3.1.6), (3.1.7) сводится к одному уравнению:

$$A(\rho^{\gamma-1} - \rho_{ex}^{\gamma-1}) + Y(x) - Y(x_{ex}) - GM_S \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{ex}} \right) = 0, \quad (3.1.9)$$

где ρ_{ex} и $Y(x_{ex})$ – соответственно значения плотности и функции Y в некоторой точке с координатами (r_{ex}, θ_{ex}) . Удобно принять в качестве (r_{ex}, θ_{ex}) точку на экваторе ($\theta_{ex} = \pi/2$), в которой плотность вещества обращается в ноль, т. е. $\rho_{ex} = 0$. Вводя обозначения

$$G^*(r) = GM_S \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{ex}} \right), \quad Y^*(x) = Y(x) - Y(x_{ex}),$$

получаем из уравнения (3.1.9):

$$A\rho^{\gamma-1} = G^*(r) - Y^*(x). \quad (3.1.10)$$

Выражение (3.1.10) служит основным уравнением как для нахождения распределения плотности вещества $\rho(r, \theta)$ при заданном законе вращения, так и для решения обратной задачи – определения закона вращения $\Omega(\tilde{r})$, обеспечивающего желаемое распределение плотности вещества на экваторе при $\theta_{ex} = \pi/2$.

В работе (Мануковский, 2005) представленный аналитический подход применялся для описания конфигурации тороидальной атмосферы вращающегося коллапсара с законом вращения вида:

$$\Omega = \omega_0 \exp\left(-\frac{r^2 \sin^2 \theta}{r_0^2}\right), \quad (3.1.11)$$

где ω_0 , r_0 – некоторые константы. Решение уравнения (3.1.10) для выражения (3.1.11) имеет следующие характерные особенности: профиль, вытянутый вдоль оси z ; максимум плотности в центральной части диска; большой градиент плотности при приближении к границе диска (см. (Мануковский, 2005)). Все это делает неприемлемым использование закона вращения вида (3.1.11) в задаче о протопланетном диске, для которого характерна малая толщина по сравнению с радиальными размерами.

3.2. Модели тонкого протопланетного диска

Определим параметры рассматриваемой задачи. В соответствии с данными подраздела 2.1 параметр адиабаты имеет значение $\gamma = 1,43$, тем не менее во

всех численных результатах, представленных ниже в данном разделе, параметр $\gamma = 1,67$, что приводит лишь к незначительным количественным отличиям. Внешний размер диска на экваторе $r_{ex} = 4,52 \cdot 10^{14}$ см, что примерно соответствует радиусу орбиты Нептуна. Радиус внутренней границы протопланетного диска, на котором плотность также обращается в ноль, примем равным расстоянию до Меркурия: $r_{in} = 0,449 \cdot 10^{13}$ см. Величину M_S положим равной $M_{\odot} = 1,989 \cdot 10^{33}$ г. Константа уравнения состояния K определяется оценочно из достаточно грубой предпосылки, что сжатие протосолнечной туманности произошло адиабатически: $K = 3,13 \cdot 10^{18}$.

Анализ получаемых решений в рассматриваемой упрощенной модели протопланетного диска показывает, что конфигурация диска существенным образом зависит от вида функции угловой скорости $\Omega(r, \theta)$. При изучении протопланетного диска Солнца, как правило, полагают, что дифференциальный закон вращения среды диска подчиняется закону Кеплера, например, (Витязев и др., 1990). В сферической системе координат этот закон имеет вид:

$$\Omega^2 = \frac{GM_S}{(r \sin \theta)^3}. \quad (3.2.1)$$

В соответствии с уравнением (3.1.9) для закона Кеплера получаем распределение плотности вещества

$$\rho = \left(\rho_{ex}^{\gamma-1} + \frac{GM_S}{A} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r \sin \theta} \right) \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}, \quad (3.2.2)$$

которое имеет смысл только при $\rho_{ex} > 0$, в противном случае $\rho \equiv 0$. Граничная кривая ($\rho = 0$) при этом описывается соотношением

$$\frac{1 - \sin \theta}{r \sin \theta} = \frac{1}{R_b}, \quad (3.2.3)$$

где $R_b = GM_S / A\rho_{ex}^{\gamma-1}$. Из (3.2.3) следует, что граница диска асимптотически приближается к кривой $\tilde{r} = R_b$ при стремлении радиуса r к бесконечности:

$$\tilde{r}_{\text{гп}} = \frac{r}{1 + r/R_b}, \quad \tilde{z}_{\text{гп}} = r \left(1 - \frac{1}{(1 + r/R_b)^2} \right). \quad (3.2.4)$$

Характерное поведение плотности для этого случая представлено на рис. 3.2.1, параметр

$$\rho_{ex} = 1,795 \cdot 10^{-16} \text{ г/см}^3$$

(соответственно $R_b = 10^{14}$ см). В экваториальной плоскости диска плотность газа всюду постоянна $\rho = \rho_{ex}$,

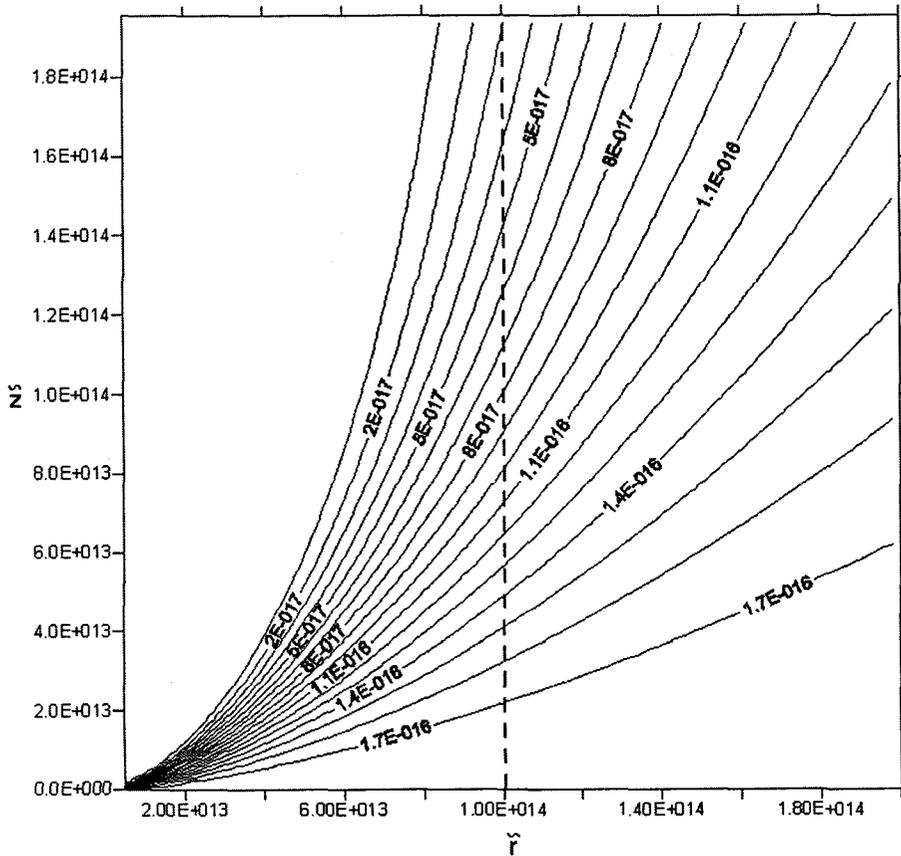


Рис. 3.2.1. Линии постоянной плотности в случае кеплеровского закона вращения (3.2.2) для значения граничной плотности $\rho_{ex} = 1795 \cdot 10^{-16} \text{ г/см}^3$, $[\rho] = \text{г/см}^3$, $[\tilde{r}, \tilde{z}] = \text{см}$.

т. е. внешняя граница при $\theta = \pi/2$ отсутствует. В случае $\tilde{r} < R_b$ плотность вещества падает с ростом координаты \tilde{z} вплоть до нуля при $\tilde{z} = \tilde{z}_{gr}$. Для $\tilde{r} > R_b$ согласно (3.2.4) граничного значения \tilde{z} не существует.

Таким образом, полученное для закона вращения Кеплера решение (3.2.2) слабо удовлетворяет требованиям рассматриваемой задачи, и притом только в ограниченной области $\tilde{r} < R_b$. Тем не менее в рамках данной аналитической модели возможны решения в виде «тонких» протопланетных дисков. Рассмотрим поведение уравнения (3.1.10) в экваториальной плоскости. Координата r изменяется в пределах $r_{in} < r < r_{max}$, $\theta = \pi/2$. Как видно из рис. 3.2.2, плоские диски будут иметь место в случае, когда $Y^*(r) < G^*(r)$ и при этом

$$\frac{G^*(r) - Y^*(r)}{G^*(r)} \ll 1.$$

Другими словами, аналитическое решение представляет собой «тонкий» протопланетный диск при условии, что закон вращения лишь незначительно отличается от кеплеровского в области $r_{in} < r < r_{max}$.

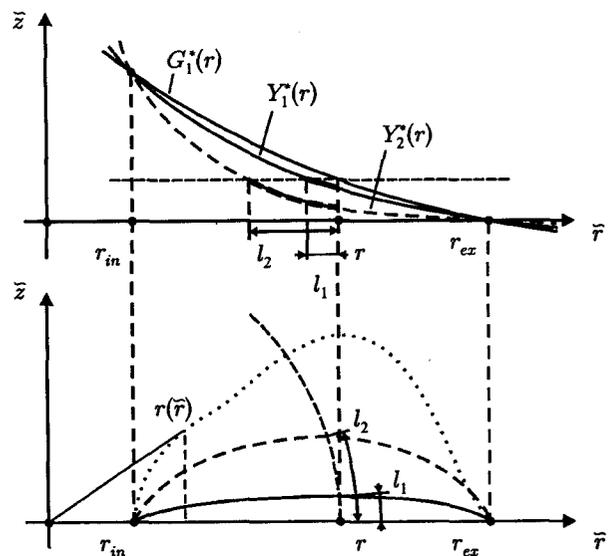


Рис. 3.2.2. $G^*(r)$, $Y_1^*(r)$ и $Y_2^*(r)$ как функции расстояния r в экваториальной плоскости. Характер зависимости толщины диска от соотношения между функциями $G^*(r)$ и $Y^*(r)$

3.2.1. Модель протопланетного диска

для $\Omega^2 \sim 1/(r \sin \theta)^{3+\alpha}$

Для близкого к кеплеровскому закону вращения

$$\Omega^2 \sim \frac{1}{(r \sin \theta)^{3+\alpha}}, \quad (3.2.5)$$

при условии обращения в ноль решения в экваториальных точках $(r_{in}, \pi/2)$ и $(r_{ex}, \pi/2)$, распределение плотности вещества протопланетного диска принимает вид:

$$A\rho^{r-1} = GM_S \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{ex}} \right) + GM_S \frac{1/r_{ex} - 1/r_{in}}{1/r_{ex}^{1+\alpha} - 1/r_{in}^{1+\alpha}} \left(\frac{1}{r_{ex}^{1+\alpha}} - \frac{1}{(r \sin \theta)^{1+\alpha}} \right). \quad (3.2.6)$$

При этом точное выражение для угловой скорости записывается в виде соотношения:

$$\Omega^2 = \frac{(1+\alpha)(1/r_{ex} - 1/r_{in})}{1/r_{ex}^{1+\alpha} - 1/r_{in}^{1+\alpha}} \frac{GM_S}{(r \sin \theta)^{3+\alpha}}. \quad (3.2.7)$$

На рис. 3.2.3 представлены изолинии плотности вещества протопланетного диска в плоскости пространственных переменных (\tilde{r}, \tilde{z}) для двух различных значений параметра α .

3.2.2. Модель протопланетного диска

для $\Omega^2 = GM_S/(r \sin \theta)^3 + f(r \sin \theta)$

В модели протопланетного диска с законом вращения $\Omega^2 \sim 1/(r \sin \theta)^{3+\alpha}$ (раздел 3.2.1) максимальная плотность вещества находится вблизи внутреннего радиуса диска r_{in} (см. рис. 3.2.3). Это приводит к большим градиентам плотности в указанной области, что в ряде случаев создает значительные трудности при численных расчетах. Причина этой особенности заключается в том, что в рассматриваемом случае разность $G^*(r) - Y^*(r)$ (см. рис. 3.2.2) имеет максимум в окрестности r_{in} , который и формирует экстремум в распределении плотности. Простой способ устранить эту особенность – использовать закон вращения вида

$$\Omega^2 = GM_S/(r \sin \theta)^3 + f(r \sin \theta), \quad (3.2.8)$$

который позволяет построить модель «тонкого» диска с нужным профилем плотности на экваторе. Выбор соответствующей функции $f(r \sin \theta)$ однозначно определяет форму зависимости $G^*(r) - Y^*(r)$ при

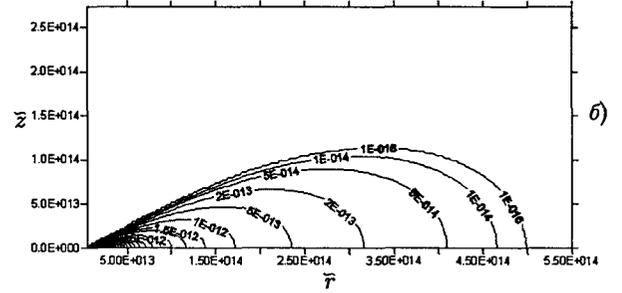
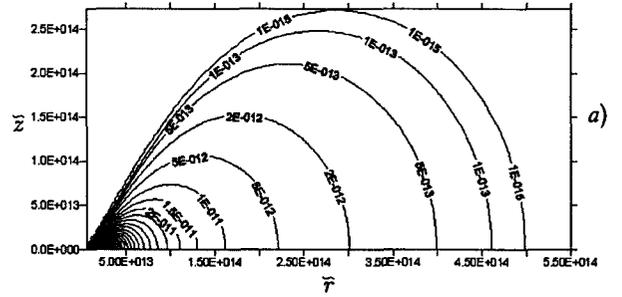


Рис. 3.2.3. Линии постоянной плотности в случае закона вращения (3.2.7) для разных значений α . Параметры моделей: $\alpha = 0,3$, $M_d = 0,279M_\odot$ (а); $\alpha = 0,05$, $M_d = 0,013M_\odot$ (б)

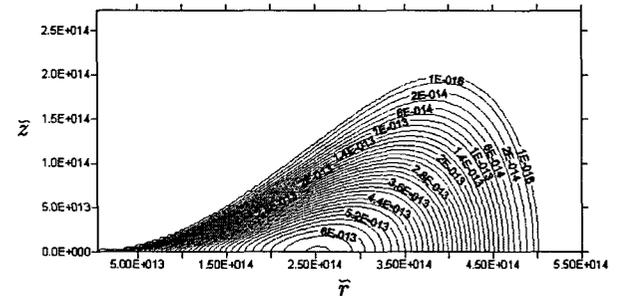


Рис. 3.2.4. Линии постоянной плотности в случае закона вращения (3.2.10). Параметры модели: $\beta = 0,8$, $M_d = 0,021M_\odot$

значениях $r_{in} < r < r_{max}$ и $\theta = \pi/2$. По техническим соображениям удобнее решать обратную задачу: 1) задать зависимость $G^*(r) - Y^*(r)$, обеспечивающую нужное распределение плотности; 2) по формуле (3.1.8) определить закон вращения, отвечающий заданной функции $Y^*(r)$. Приведем в качестве примера две модели.

- С квадратичной зависимостью по радиусу $G^*(r) - Y^*(r)$ и максимумом плотности при значении $r = (r_{in} + r_{ex})/2$ (см. рис. 3.2.4):

$$A\rho^{r-1} = GM_S \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r \sin \theta} \right) + \beta \frac{GM_S}{r_{ex}} (\hat{r})(1 - \hat{r}), \quad (3.2.9)$$

$$\Omega^2 = \frac{GM_S}{(r \sin \theta)^3} + 2\beta \frac{GM_S}{r_{ex}(r_{ex} - r_{in})r \sin \theta} \left(\frac{1}{2} - \hat{r} \right). \quad (3.2.10)$$

- С кубической зависимостью по радиусу $G^*(r) - Y^*(r)$ и максимумом плотности при значении $r = (2r_{in} + r_{ex})/3$ (см. рис. 3.2.5):

$$A\rho^{\gamma-1} = GM_S \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r \sin \theta} \right) + \beta \frac{GM_S}{r_{ex}} (\hat{r})(1 - \hat{r})^2, \quad (3.2.11)$$

$$\Omega^2 = \frac{GM_S}{(r \sin \theta)^3} + 3\beta \frac{GM_S}{r_{ex}(r_{ex} - r_{in})r \sin \theta} (1 - \hat{r}) \left(\frac{1}{3} - \hat{r} \right). \quad (3.2.12)$$

В выражениях (3.2.9)–(3.2.12) β – произвольная константа (в рассматриваемом приближении «тонких» дисков $\beta < 1$), $\hat{r} = (r \sin \theta - r_{in}) / (r_{ex} - r_{in})$ – приведенный цилиндрический радиус. При этом значение β не должно приводить к отрицательным значениям в выражениях для Ω^2 (3.2.10, 3.2.12). Например, как можно легко показать, из формулы (3.2.10) следует, что β не должно превышать значения $\beta_{lim} = 1 - r_{in}/r_{ex}$.

3.2.3. Модель протопланетного диска с заданной формой границы

В рамках представленного аналитического решения оказывается возможным построить модель диска с предписанной формой границы. Действительно, из формулы (3.1.10) следует, что на границе диска функция $Y^*(\tilde{r})$ должна удовлетворять условию

$$0 = GM_S \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{ex}} \right) - Y^*(\tilde{r}), \quad (3.2.13)$$

из которого непосредственно определяется $Y^*(\tilde{r})$, если задана форма граничной поверхности диска, иными словами, зависимость $r(\tilde{r})$ на границе. Так, например, для диска с круглым сечением (плоскостью, проходящей через ось вращения, см. рис. 3.2.2, пунктирная кривая) функция $r(\tilde{r})$ имеет вид

$$r(\tilde{r}) = \sqrt{\tilde{r}(r_{in} + r_{ex}) - r_{in}r_{ex}}, \quad (3.2.14)$$

и, следовательно, для распределения плотности вещества и закона вращения мы получаем выражения:

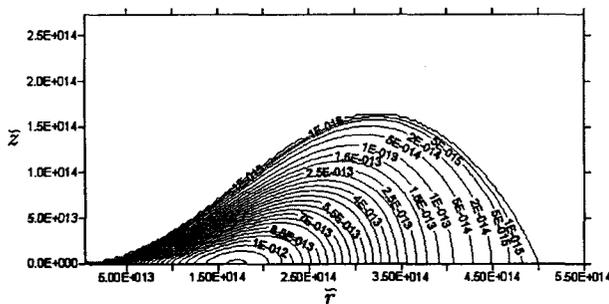


Рис. 3.2.5. Линии постоянной плотности в случае закона вращения (3.2.12). Параметры модели: $\beta = 2,0$, $M_d = 0,019M_{\odot}$

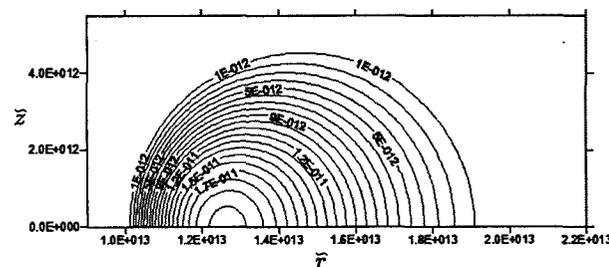


Рис. 3.2.6. Линии постоянной плотности в случае закона вращения (3.2.16). Параметры модели: $r_{in} = 10^{13}$ см, $r_{ex} = 10^{14}$ см, $M_d = 7,807M_{\oplus}$

$$A\rho^{\gamma-1} = GM_S \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{\sqrt{\tilde{r}(r_{in} + r_{ex}) - r_{in}r_{ex}}} \right), \quad (3.2.15)$$

$$\Omega^2 = \frac{GM_S (r_{in} + r_{ex})}{2\tilde{r} (\tilde{r}(r_{in} + r_{ex}) - r_{in}r_{ex})^{3/2}}. \quad (3.2.16)$$

На рис. 3.2.6 представлено распределение плотности вещества такого диска в плоскости пространственных переменных (\tilde{r}, \tilde{z}) .

3.3. Устойчивость протопланетных дисков

Полученные в разделе 3.2 модели дисков представляют собой конфигурации, находящиеся в состоянии стационарного вращения. Однако следует иметь в виду, что данные модели должны не только подчиняться условиям механического и теплового равновесия, но и быть устойчивыми. При выводе аналитического решения использовалось предположение, что скорость вращения является чисто вращательной. Устойчивость такой конфигурации определяется критерием Хейланда (Тассуль, 1982), который в предельном случае гомоэнтропического диска,

Таблица 3.4.1

Параметры модели протопланетных колец. $M_{\oplus} = 5,97 \cdot 10^{27}$ г – масса Земли, $R_{\oplus} = 1,496 \cdot 10^{13}$ см – радиус земной орбиты, M – масса планеты, R_{orb} – радиус орбиты, r_{in}, r_{ex} – внутренний и внешний радиусы диска соответственно, α, β – параметры моделей $M1$ и $M2$

	M/M_{\oplus}	R_{orb}/R_{\oplus}	$(r_{in} \div r_{ex})/R_{\oplus}$	M_g/M_{\oplus}	$M1$ (M_d, α)	$M2$ (M_d, β)	$M3$ (M_d)
Меркурий	0,06	0,38	0,21–0,55	3,00	3,00 0,5673	3,00 0,3436	7,926
Венера	0,82	0,72	0,58–0,86	41,0	4,59* 4,00	4,24* 0,3256	0,32*
Земля	1,00	1,00	0,86–1,14	50,0	5,29* 8,0	3,14* 0,2456	0,1*
Марс	0,11	1,52	1,26–1,78	5,5	5,5 3,36	5,5 0,2206	0,52*
Юпитер	318,0	5,20	3,36–7,04	318,0	318,0 1,609	315,6* 0,5227	124,3*
Сатурн	95,0	9,54	7,37–11,71	95,0	95,0 1,682	95,0 0,2097	33,94*
Уран	14,6	19,22	14,38–24,06	14,6	14,6 0,293	14,6 0,0475	161,14
Нептун	17,2	30,06	25,34–34,78	17,2	17,2 0,757	17,2 0,0433	29,76

т. е. когда $\nabla S \equiv 0$ (S – энтропия вещества), сводится к одному простому неравенству

$$d(\Omega^2 \bar{r}^4) / d\bar{r} > 0. \quad (3.3.1)$$

Следовательно, в устойчивой модели удельный момент количества движения должен увеличиваться наружу. Это критерий Золберга, обобщающий хорошо известный для невязкой несжимаемой жидкости критерий Рэлея (Тассуль, 1982).

Так, для модели протопланетного диска из раздела 3.2.1 критерий (3.3.1) приводит к условию

$$\alpha < 1. \quad (3.3.2)$$

Для диска, описываемого уравнениями (3.2.9) и (3.2.10), в тех случаях, когда $r_{ex}/r_{in} < 5/3$, из требования возрастания удельного момента вращения появляется дополнительное ограничение на параметр β

$$\beta < \frac{(r_{ex} - r_{in})^2}{r_{ex}(5r_{ex} - 3r_{in})}. \quad (3.3.3)$$

Наконец, в модели протопланетного диска с заданной формой границы зависимость производной удельного момента вращения по радиусу имеет вид

$$dj^2 / d\bar{r} \sim \bar{r}^2 (\bar{r}(r_{in} + r_{ex}) - 2r_{in}r_{ex}). \quad (3.3.4)$$

Откуда непосредственно следует, что такая модель является заведомо динамически неустойчивой

по отношению к осесимметричным движениям при любых r_{in} и r_{ex} , кроме случая $r_{in} = 0$.

3.4. Модель протопланетных колец

В том случае, если происходит фрагментация первоначального протопланетного диска, приводящая к образованию кольцевой структуры, аналитический подход, изложенный выше, также может служить достаточно удобной и простой аппроксимацией для описания отдельных колец новой сформированной структуры. Будем исходить из простого предположения о том, что каждой планете Солнечной системы на указанной стадии соответствует компактное кольцо с характерным размером сечения, соизмеримым с радиусом орбиты. Определим параметры моделей, необходимые для описания современного набора планет Солнечной системы, т. е. четырех планет земной группы (Меркурий, Венера, Земля и Марс) и четырех планет-гигантов (Юпитер, Сатурн, Уран и Нептун). При этом будем учитывать требование непересечения отдельных колец.

В табл. 3.4.1 приведены данные для трех различных моделей колец, отличающихся выбором закона вращения: $M1$ – модель с законом вращения, близким к кеплеровскому (3.2.6); $M2$ – модель с заданным профилем плотности (с квадратичной зависимостью по радиусу) в экваториальной плоскости (3.2.9); $M3$ – модель с заданной формой граничной поверхности (3.2.15). Конкретные значения параметров модели (α для модели $M1$, β для модели

M_2) для планет-гигантов определялись из условия совпадения полной массы кольца с современным значением массы соответствующей планеты. Для планет земной группы предполагалось, что масса кольца должна превышать современную массу планеты, поскольку масса кольца совпадает с массой газа, заметно превосходящей массу пыли, которую более естественно в этом случае отождествить с массой планеты. Исходя из современного представления об отношении массовых концентраций пылевой и газовой компонент 1 : 50, получаем приблизительное соотношение $M_g \approx 50M_i$, где M_g – масса газа, M_i – масса соответствующей планеты. Те случаи, когда не удается построить модель кольца с заданной массой газа, в табл. 3.4.1 отмечены символом (*).

Для модели $M1$ это ограничение на массу возникает из следующего требования: размер кольца в направлении оси \bar{z} не должен сильно превышать размера кольца в направлении оси \bar{r} . Для модели $M2$ максимально возможная масса определяется предельным значением параметра β_{lim} (см. раздел 3.2.2), при превышении которого квадрат угловой скорости Ω^2 (3.2.10) становится отрицательным при некоторых значениях \bar{r} . Ситуации, когда масса кольца оказывается недостаточной, т. е. $M_d < M_g$, можно избежать, если использовать более мягкое исходное соотношение между массовыми концентрациями газа и пыли, например, равное 1 : 10.

Следует отметить, что в модели $M1$ значение параметра α , как правило, имеет величину ~ 1 . И, следовательно, соответствующий данному значению α закон вращения уже не совсем корректно называть близким к кеплеровскому. Законы вращения, взятые для отдельных колец, вообще говоря, не ложатся на общую для всей совокупности колец кривую во всей области изменения радиуса \bar{r} . На рис. 3.4.1 приведены типичные зависимости угловых скоростей от радиуса \bar{r} для протопланетных колец, каждая из которых построена на ограниченном интервале \bar{r} , соответствующем данному кольцу (в данном случае использовалась модель $M3$). На рис. 3.4.1 также показана наилучшая аппроксимация полученной зависимости $\Omega(\bar{r})$ прямой (в логарифмических координатах). Как видно, эта прямая довольно точно совпадает с кеплеровским законом вращения. На рис. 3.4.2 представлено распределение плотности газа для этой же модели.

4. Численная двумерная модель протопланетного газопылевого диска

Описать с достаточной точностью эволюцию протопланетного диска Солнца можно только с помощью адекватных многомерных численных моделей. Постро-

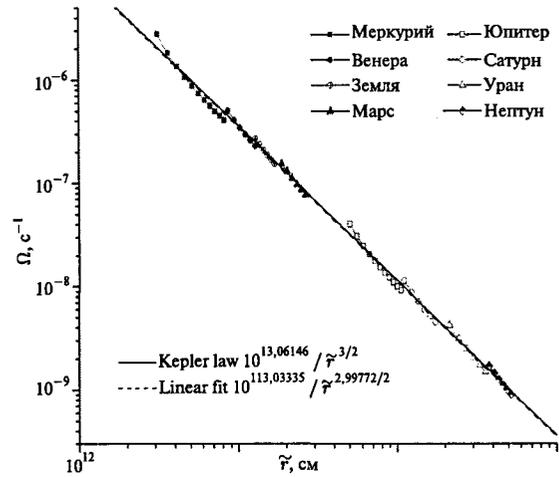


Рис. 3.4.1. Зависимость угловой скорости $\Omega(\bar{r})$ для последовательности протопланетных колец в модели $M3$. Linear fit – наилучшая аппроксимация прямой, Kepler law – кеплеровский закон вращения $\Omega^2 = GM_S/\bar{r}^3$ для $M_S = M_\odot$.

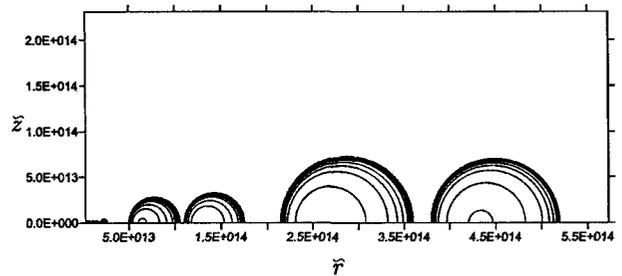


Рис. 3.4.2. Распределение плотности газа группы протопланетных колец в модели $M3$ (последний столбец табл. 3.4.1)

ена численная двумерная газодинамическая модель, которая соответствует осесимметричному движению газовой среды в гравитационном поле. Эта модель может использоваться на начальной стадии эволюции протопланетного диска, когда пылевая компонента распределена относительно равномерно по объему диска.

4.1. Уравнения газовой динамики при осевой симметрии с учетом собственного гравитационного поля

Будем предполагать, что задача об эволюции протопланетного диска Солнца имеет осевую симметрию.

В этом случае трехмерная задача сводится к двумерной, которая в цилиндрической системе координат x, r, θ описывается следующими уравнениями:

$$\frac{\partial(\rho r)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u r)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v r)}{\partial r} = 0, \quad (4.1.1)$$

$$\frac{\partial(\rho ur)}{\partial t} + \frac{\partial(p + \rho u^2)r}{\partial x} + \frac{\partial(\rho uvr)}{\partial r} = \rho r \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad (4.1.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho vr)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho uvr)}{\partial x} + \frac{\partial(p + \rho v^2)r}{\partial r} = \\ = p + \rho w^2 + \rho r \frac{\partial \varphi}{\partial r}, \end{aligned} \quad (4.1.3)$$

$$\frac{\partial(\rho wr)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho uwr)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho vwr)}{\partial r} = -\rho vw, \quad (4.1.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(er)}{\partial t} + \frac{\partial[(e+p)ur]}{\partial x} + \frac{\partial[(e+p)vr]}{\partial r} = \\ = \frac{\partial(\rho ur\varphi)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho vr\varphi)}{\partial r} + \varphi \frac{\partial(\rho r)}{\partial t}. \end{aligned} \quad (4.1.5)$$

Ось x направлена по оси вращения газового диска; u, v, w – составляющие вектора скорости U , соответственно, осевая, радиальная и угловая;

$$|U|^2 = u^2 + v^2 + w^2; \quad (4.1.6)$$

$\rho = \rho(x, r, t)$ – плотность газа; $p = p(x, r, t)$ – давление газа;

$e = \rho[\varepsilon + (u^2 + v^2 + w^2)/2]$ – энергия единицы объема газа;

$\varepsilon = \varepsilon(x, r, t)$ – внутренняя энергия единицы массы газа;

$\varphi = \varphi(x, r, t)$ – гравитационный потенциал представлен в виде:

$$\varphi(x, r, t) = f \int_{V(t)} \frac{\rho(x_T, r_T, t)}{R} r_T dx_T dr_T d\theta_T, \quad (4.1.7)$$

где

$$R = \sqrt{(x - x_T)^2 + (r \cdot \cos \theta - r_T \cdot \cos \theta_T)^2 + (r \cdot \sin \theta - r_T \cdot \sin \theta_T)^2}, \quad (4.1.8)$$

x_T, r_T, θ_T – текущие цилиндрические координаты, по которым ведется интегрирование в (4.1.7), f – гравитационная постоянная, $V(t)$ – объем газового облака. В интеграле (4.1.7) в силу симметрии может быть выполнено интегрирование по координате θ_T .

Внутри газового облака в фиксированный момент времени гравитационный потенциал удовлетворяет уравнению Пуассона:

$$\Delta \varphi(x, r, t) \equiv \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) = -4\pi f \rho(x, r, t), \quad (4.1.9)$$

а вне газового облака – уравнению Лапласа:

$$\Delta \varphi(x, r, t) = 0. \quad (4.1.10)$$

4.2. Уравнения состояния газовой среды протопланетного диска

В большинстве случаев газ, составляющий протопланетный диск, можно считать идеальным и использовать на начальной стадии образования планет соответствующее уравнение состояния:

$$p = R\rho T/\mu, \quad (4.2.1)$$

где $R = 8,31 \cdot 10$ эрг·град⁻¹·моль⁻¹ – газовая постоянная; μ – молекулярный вес; p – давление; ρ – плотность, или

$$p = (\gamma - 1) \varepsilon \rho, \quad (4.2.2)$$

где γ – отношение C_p/C_v газовой среды; ε – внутренняя энергия единицы массы газа.

На начальной стадии образования планеты температура газового облака составляет ≈ 100 К. При таких температурах основной вклад в теплопроводность газовой среды дает конвекция. В этих условиях газодинамические процессы в облаке можно с достаточной точностью считать адиабатическими, и связь между давлением и плотностью газа в этом случае может быть описана формулой

$$p = K\rho^\gamma, \quad (4.2.3)$$

где K – константа; γ – отношение C_p/C_v газовой среды.

Влияние пылевой компоненты газопылевого диска можно приближенно учесть с помощью соответствующего уравнения состояния. Для этой цели использовалось двучленное уравнение состояния в виде:

$$p = (\gamma - 1) \varepsilon \rho + (\rho - \rho_0)c_0^2, \quad (4.2.4)$$

где γ, ρ_0, c_0 – постоянные.

4.3. Уравнения газовой динамики в безразмерных переменных

При численных расчетах задач космической газодинамики в обычных системах единиц измерения, как правило, возникают проблемы из-за ограниченности диапазона представления чисел на ЭВМ. Эти трудности могут быть преодолены при переходе к соответствующей системе безразмерных переменных. В качестве единиц для перехода к безразмерным переменным были выбраны следующие единицы:

$$[x] = [r] = r_0; [u] = [v] = [w] = (fm_0/r_0)^{1/2};$$

$$[t] = r_0^{3/2}/(fm_0)^{1/2};$$

$$[\rho] = m_0/(4\pi r_0^3); [p] = fm_0^2/(4\pi r_0^4); [e] = fm_0^2/(4\pi r_0^4);$$

$$[e] = fm_0/r_0; [a] = (fm_0)^{1/2}/r_0^{3/2};$$

$$[T] = (fm_0^2/(4\pi r_0^4 a_r))^{1/4}, \quad (4.3.1)$$

где r_0 – начальный радиус облака; m_0 – масса облака; a_r – постоянная плотности излучения (постоянная Стефана); $\omega = w/r$ – угловая частота вращения.

Система уравнений (4.1.1)–(4.1.5) в безразмерных переменных сохраняет свой вид. Гравитационный потенциал сохраняет свой вид с точностью до константы:

$$\varphi(x, r, t) = \frac{1}{4\pi} \int_{V(t)} \frac{\rho(x_T, r_T, t)}{R} r_T dx_T dr_T d\theta_T \quad (4.3.2)$$

и соответственно уравнение Пуассона преобразуется к виду:

$$\Delta\varphi(x, r, t) = -\rho(x, r, t). \quad (4.3.3)$$

Уравнение Лапласа остается без изменений. Уравнение Менделеева–Клапейрона принимает вид:

$$p = A \rho T, \quad (4.3.4)$$

где

$$A = R \left[(4\pi)^{1/4} f^{3/4} a_r^{1/4} \mu m_0^{1/2} \right] \quad (4.3.5)$$

есть безразмерная константа, значение которой зависит от выбранного масштаба массы.

4.4. Уравнения газовой динамики в интегральной форме для криволинейной системы координат

Используемая численная методика является вариантом методики для численного решения двумерных газодинамических течений в областях сложной формы с подвижными границами, разработанной С. К. Годуновым и А. В. Забродиным с соавторами (Годунов и др., 1976). Преимущества данного метода заключаются в том, что он позволяет выделить границы областей газа с разными физическими свойствами (например, контактные границы, ударные волны, ввести эйлерову границу и т. д.) и проследить за сложным движением этих границ.

По положению границ, рассматриваемых как топологический «четырёхугольник», строится два семейства координатных линий, разбивающие всю область течения на криволинейные четырёхугольники – ячейки счетной сетки. Сетка изменяется во времени, подстраиваясь под характер движения границ. Поэтому ее конфигурация может быть достаточно сложной, а стороны ячеек существенно криволинейными.

Для построения конечно-разностного алгоритма законы сохранения (4.1.1)–(4.1.5) записываются в интегральной форме в локальных криволинейных координатах $\xi = f_1(x, r), \eta = f_2(x, r)$, связанных с конкретной ячейкой счетной сетки. При этом вместо декартовых вводятся контравариантные компоненты скорости μ, ν .

Интегрирование выполняется по объёму V в пространстве x, r, t с поверхностью S . Для этого необходимо выполнить ряд преобразований, последовательность которых подробно описана в (Годунов и др., 1976, § 29 и 30; Забродин и др., 2006). Приведем окончательный вид системы интегральных уравнений газовой динамики в локальных криволинейных координатах:

$$\iint_S r \rho \sqrt{g} d\xi d\eta - \iint_S r \rho v^n \sqrt{g_{11}} d\xi dt + \iint_S r \rho \mu^n \sqrt{g_{22}} d\eta dt = 0, \quad (4.4.1)$$

$$\begin{aligned} & \iint_S r \rho \mu^k \sqrt{g} d\xi d\eta - \iint_S r \rho \mu^k v^n \sqrt{g_{11}} d\xi dt + \\ & + \iint_S [(p - \rho\varphi)\beta + \rho \mu^k \mu^n] r \sqrt{g_{22}} d\eta dt - \\ & - \iiint_V \rho r v [\mu K(\eta = \text{const}) + \nu(K(\xi = \text{const}) + \\ & + \frac{\partial[\eta, \xi]}{\partial \eta} / \sqrt{g_{22}})] \beta \sqrt{g} d\xi d\eta dt - \\ & - \iiint_V (p - \rho\varphi) \frac{\partial}{\partial \xi} (\sqrt{gr} / \sqrt{g_{11}}) d\xi d\eta dt = \\ & = \iiint_V \left\{ \beta' \rho (\varphi + w^2) - \varphi \left(\frac{\partial \rho r}{\partial \xi} \right) / \sqrt{g_{11}} \right\} d\xi d\eta dt, \end{aligned} \quad (4.4.2)$$

$$\begin{aligned} & \iint_S r \rho v^k \sqrt{g} d\xi d\eta - \\ & - \iint_S [(p - \rho\varphi)\beta + \rho v^k v^n] r \sqrt{g_{11}} d\xi dt + \\ & + \iint_S r \rho v^k \mu^n \sqrt{g_{22}} d\eta dt + \\ & + \iiint_V \rho r \mu \left\{ \mu \left[K(\eta = \text{const}) - \left(\frac{\partial[\eta, \xi]}{\partial \xi} \right) / \sqrt{g_{11}} \right] + \right. \\ & \left. + \nu K(\xi = \text{const}) \right\} \beta \sqrt{g} d\xi d\eta dt - \\ & - \iiint_V (p - \rho\varphi) \frac{\partial}{\partial \eta} (\sqrt{gr} / \sqrt{g_{22}}) d\xi d\eta dt = \\ & = \iiint_V \left\{ \beta'' \rho (\varphi + w^2) - \varphi \left(\frac{\partial \rho r}{\partial \eta} \right) / \sqrt{g_{22}} \right\} d\xi d\eta dt, \end{aligned} \quad (4.4.3)$$

$$\begin{aligned} & \iint_S r \rho w \sqrt{g} d\xi d\eta - \iint_S r \rho w v^n \sqrt{g_{11}} d\xi dt + \\ & + \iint_S r \rho w \mu^n \sqrt{g_{22}} d\eta dt = - \iiint_V \rho v w \sqrt{g} d\xi d\eta dt, \end{aligned} \quad (4.4.4)$$

$$\iint_S r e \sqrt{g} d\xi d\eta - \iint_S r [e + (p - \rho\varphi)] v^n \sqrt{g_{11}} d\xi dt + \quad (4.4.5)$$

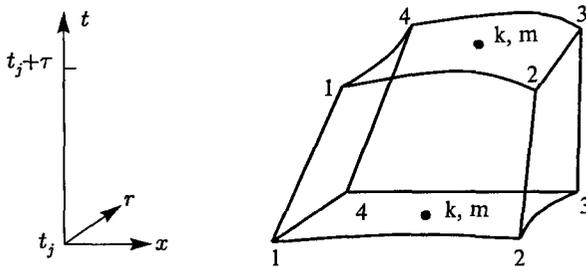
$$\begin{aligned} & + \iint_S r [e + (p - \rho\varphi)] \mu^n \sqrt{g_{22}} d\eta dt = \\ & = - \iiint_V \varphi \left(\frac{\partial(\rho v r)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v r)}{\partial r} \right) dV. \end{aligned}$$

Здесь $\sqrt{g} = \sqrt{g_{11}} \sqrt{g_{22}} \cdot \beta$ – якобиан перехода к криволинейным координатам, $K(\xi = \text{const})$, $K(\eta = \text{const})$ – кривизны координатных линий.

4.5. Построение разностных уравнений газовой динамики с подвижными сетками в локальной системе координат

Разностные уравнения строятся на основе интегральных законов (4.4.1)–(4.4.5), записанных для отдельной ячейки сетки на интервале времени от t_0 до $t_0 + \tau$ с учетом движения сетки (подробный вывод см. (Годунов и др., 1976, § 34)).

Элементарный объем V ячейки сетки представляет собой криволинейный шестигранник в пространстве t, x, r .



Нижняя его грань относится к моменту t_0 , верхняя – к моменту $t_0 + \tau$. Кроме этих нижней и верхней граней, существует четыре боковых, каждая из которых есть участок криволинейной поверхности, опирающийся на дуги $\zeta = \text{const} = \zeta_0$ (или $\eta = \text{const} = \eta_0$) плоскости $t = t_0$ (ребра ячеек сетки нижнего основания) и соответственно дуги $\bar{\xi} = \text{const}$ (или $\bar{\eta} = \text{const}$) на плоскости $t = t_0 + \tau$ (ребра одноименной ячейки сетки на $t_0 + \tau$).

Для построения конечно-разностных уравнений из интегральной записи следует принять способ усреднения подынтегральных выражений. Принимает-

ся, что по каждой из граней верхнего и нижнего основания значения подынтегральных выражений постоянны. Аналогично, по каждой из боковых граней значения подынтегральных функций также принимаются усредненными и постоянными в течение всего временного шага τ . Значения самих интегралов (после вынесения из под знака интеграла усредненных подынтегральных функций) имеют определенный геометрический смысл.

Выполнив эти преобразования, получим систему разностных уравнений (Забродин и др., 2006). В связи с громоздкостью в настоящей работе она не приводится.

Система разностных уравнений позволяет для каждой пространственной счетной ячейки по значениям $\rho_0, u_0, v_0, w_0, \varepsilon_0, \varphi_0$ на нижнем основании шестигранника и известным значениям величин на его боковых гранях вычислить значения $\rho_0, u_0, v_0, w_0, \varepsilon_0$ на верхнем основании пространственной счетной ячейки, т. е. на последующий момент времени $t_0 + \tau$. Найти значение гравитационного потенциала φ_0 возможно только после выполнения подобной процедуры по всем ячейкам обчислительного пространства задачи. После этого приходим к исходному состоянию для выполнения следующего шага.

Таким образом, алгоритм решения задачи складывается из следующих этапов.

1. Определение положения границ счетной области на момент времени $t_0 + \tau$.
2. Построение по положению границ области сетки на момент $t_0 + \tau$ и формирование пространственных счетных ячеек.
3. Определение величин на боковых гранях пространственной счетной ячейки (газодинамических величин и значений потенциала φ) по величинам, относящимся к моменту времени t_0 .
4. Решение системы разностных уравнений – определение на момент $t_0 + \tau$ $\rho, u, v, w, \varepsilon$ во всех счетных ячейках. Здесь же определяется допустимый шаг τ для выполнения следующего перехода по времени. Шаг τ выбирается из условия устойчивости явной разностной схемы для уравнений газовой динамики.
5. Расчет гравитационного потенциала φ на момент $t_0 + \tau$. Попутно по всем счетным ячейкам вычисляются и запоминаются значения $\partial\varphi/\partial n$ – производные по нормали ко всем ребрам каждой счетной ячейки (используются при получении величин на боковых гранях).

Этим заканчивается расчет одного шага по времени.

Величины на боковых гранях получаются из расчета плоского распада разрыва (Годунов и др., 1976,

§7, §13). Для учета действия гравитации и центробежной силы к нормальной составляющей скорости в каждой из ячеек делается добавка $\tau \cdot \Delta_{i,j}$, где

$$\Delta_{i,j} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial n} \right)_{i,j} + \left(\frac{w_0^2}{r_0} \right)_{i,j}^n$$

– сумма нормальных к ребру составляющих соответствующих сил.

4.6. Расчет гравитационного потенциала

Гравитационный потенциал обсчитываемого объекта может складываться из двух частей: $\varphi = \varphi_s + \varphi_d$. Первое слагаемое обусловлено гравитационным полем, создаваемым внешним источником. Второе слагаемое связано с собственным гравитационным полем обсчитываемого тела. В этом случае потенциал φ_d удовлетворяет уравнению Пуассона (4.3.3).

Переходя к интегральной записи уравнения (4.3.3) для каждой ячейки $S_{k,m}$ верхнего основания счетного шестигранника, ограниченной контуром ω , получаем

$$- \iint_{S_{k,m}} \rho r dx dr = \oint_{\omega} \frac{\partial \varphi}{\partial n} d\omega, \quad (4.6.1)$$

где n – внешняя нормаль к ω . Дискретизацию уравнения (4.6.1) проводим согласованно с дискретизацией уравнений газовой динамики.

Решение разностного аналога уравнения (4.6.1) – получение φ_0 на момент времени $t_0 + \tau$ по известной плотности ρ_0 на этот момент – завершает расчет шага (подробнее см. (Забродин и др., 2006, раздел 4.8)). Полученные при этом значения величины $\partial \varphi / \partial n$ будут использоваться при расчете распада разрыва на следующем счетном шаге.

4.7. Численные расчеты с использованием 2D программного комплекса

При численном моделировании эволюции протопланетного диска Солнца рассматривается система Солнце – протопланетный диск на той стадии ее эволюции, когда имеет место осевая симметрия. Для рассмотрения данной задачи используется цилиндрическая система координат, начало координат которой помещается в центр Солнца. Гравитационный потенциал системы может быть записан как

$$\varphi = \varphi_s + \varphi_d, \quad (4.7.1)$$

где потенциал Солнца (φ_s) представляется в цилиндрической системе координат в виде:

$$\varphi_s = G \frac{M_{\odot}}{\sqrt{z^2 + r^2}}, \quad (4.7.2)$$

где M_{\odot} – масса Солнца; G – гравитационная постоянная; φ_d – гравитационный потенциал протопланетного диска.

На первом этапе не будет учитываться излучение, и тогда полностью применим метод расчета, описанный в подразделах 4.1–4.6.

4.7.1. Результаты численных расчетов стационарных состояний протопланетного диска в приближении Роша

В приближении Роша собственное гравитационное поле протопланетного диска мало по сравнению с гравитационным полем Солнца. Поэтому гравитационный потенциал имеет вид:

$$\varphi = \varphi_s. \quad (4.7.3)$$

Предлагаемый численный метод позволяет проводить расчеты стационарных состояний протопланетного диска, полученных аналитически (раздел 3).

В качестве примера приведем расчет тороидального протопланетного кольца. Для расчета стационарного состояния данного типа кольца использовались следующие начальные данные. Начальное распределение плотности кольца описывается уравнением:

$$\frac{K\gamma}{\gamma-1} \rho^{\gamma-1} = \frac{\omega_0^2 r_0^2}{4} \left(\exp\left(-\frac{2r_{\max}^2}{r_0^2}\right) - \exp\left(-\frac{2r^2 \sin^2 \theta}{r_0^2}\right) \right) + GM_p \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{\max}} \right) \quad (4.7.4)$$

начальная угловая скорость вращения представлена выражением:

$$\Omega = \omega_0 \cdot \exp\left(-\frac{r^2 \cdot \sin^2 \theta}{r_0^2}\right), \quad (4.7.5)$$

где $M_p = M_{\odot} = 1,989 \cdot 10^{33}$ г; $K = 2,4761 \cdot 10^{16} \frac{\text{см}^{3\gamma-1}}{\text{г}^{\gamma-1} \text{с}^2}$; формулы (4.7.4), (4.7.5) приведены в сферических координатах.

Определим остальные константы в соотношениях (4.7.4), (4.7.5). В соответствии с данными подраздела 2.1 полагаем $\gamma = 1,43$. Константа $r_{\max} = 4,52 \cdot 10^{14}$ см, что примерно соответствует расстоянию до планеты Нептун. Радиус внутренней границы протопланетного кольца примем равным расстоянию до планеты Меркурий: $r_{\text{in}} = 0,449 \cdot 10^{13}$ см. Константы ω_0 и r_0 оп-

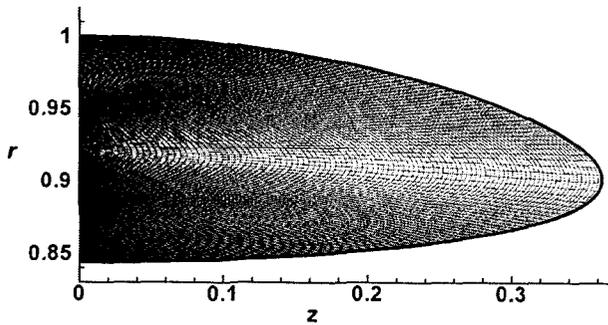


Рис. 4.7.1. Расчетная сетка

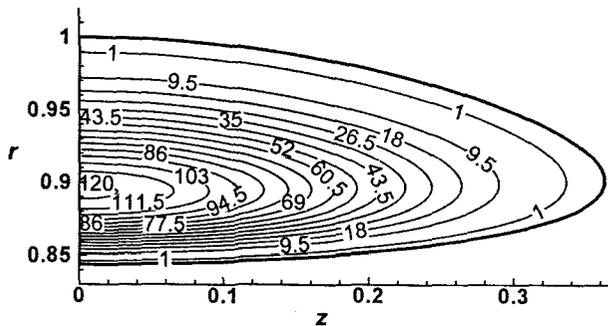


Рис. 4.7.2. Начальное распределение плотности

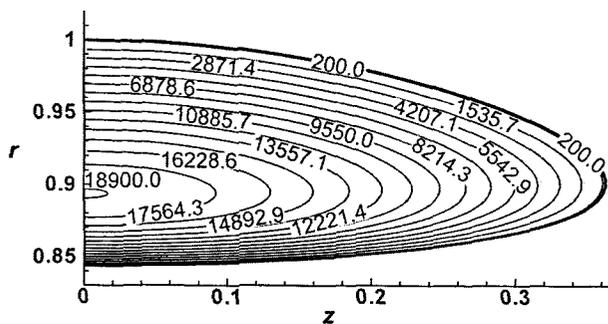


Рис. 4.7.3. Начальное распределение удельной внутренней энергии

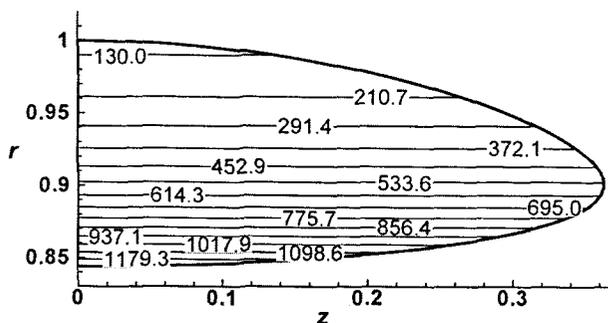


Рис. 4.7.4. Начальное распределение линейной скорости вращения

ределим из условия равенства соотношения (4.7.5) кеплеровскому закону вращения соответственно в точках r_{in} и r_{max} . Тогда $\omega_0 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ 1/c}$, $r_0 = 1,5 \cdot 10^{14} \text{ см}$.

Граничное условие задается в соответствии с равновесным, стационарным состоянием кольца, находящегося в вакууме.

Все результаты приведены в безразмерном виде в соответствии с подразделом 4.3. Приняты следующие константы для приведения уравнений к безразмерному виду: $m_0 = 1,989 \cdot 10^{33} \text{ г}$; $r_0 = 4,52 \cdot 10^{14} \text{ см}$; $G = 6,67 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{с}^2)$.

Расчетная область и сетка в ней приведены на рис. 4.7.1. На этом и последующих рисунках ось z представляет собой ось вращения, r – цилиндрический радиус.

Для построения расчетной сетки участок границы кольца вдоль оси r разбит на три отрезка точками A ($r = 0,95$), B ($r = 0,885$). Тогда дугу – границу кольца – будем считать верхней границей топологического четырехугольника, средний отрезок AB оси r – нижней границей, а два других отрезка вдоль оси r – левой и правой границами соответственно. Сетку образуют криволинейные лучи, соединяющие точки нижней и верхней границ, и дуги, соединяющие точки левой и правой границ. Верхняя и нижняя границы разделены на 150 счетных интервалов, левая и правая границы – на 100 интервалов.

Начальные распределения плотности, удельной внутренней энергии и линейной скорости вращения среды кольца представлены изолиниями соответственно на рис. 4.7.2–4.7.4.

Как видно из рис. 4.7.2–4.7.4, конфигурация кольца в этой модели резко отличается от обычно рассматриваемых протопланетных дисков, для которых характерна малая толщина диска по сравнению с радиальными размерами, а последние перекрывают размеры солнечной планетной системы. В рассматриваемом же случае радиальный размер составляет по порядку величины расстояние между Нептуном и его ближайшей планетой – Ураном.

Полученное аналитическое решение, как и решения протопланетных колец (подраздел 3.4), описывает только одну зону протопланетного диска. В данном случае – это зона планеты Нептун, которая задается характерным для него расстоянием r_{max} .

Расчеты проводились до времени 0,00146. На рис. 4.7.5–4.7.7 показаны соответственно распределения плотности, удельной внутренней энергии и линейной скорости вращения на последний расчетный момент времени.

Сравнительный анализ рис. 4.7.2–4.7.4 и рис. 4.7.5–4.7.7 показывает, что на временах 0,00146 распределения плотности, удельной внутренней энергии и линейной скорости вращения в наиболее значимой области диска, где достигается наибольшая плотность (центральная область диска), изменяются не более чем на 5–10 %.

Распределения плотности вдоль оси r на начальный и конечный расчетные моменты времени приведены на рис. 4.7.8. Из этих графиков отчетливо видно, что изменение плотности на расчетных временах действительно незначительно.

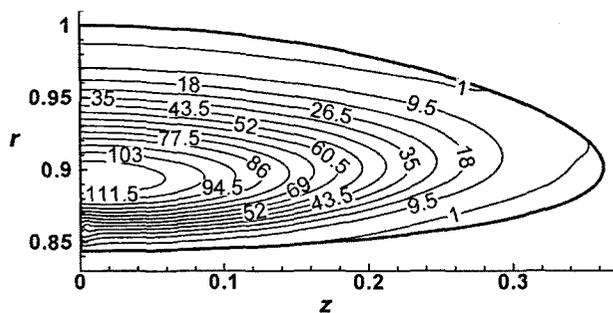


Рис. 4.7.5. Распределение плотности на момент времени $t = 0,00146$

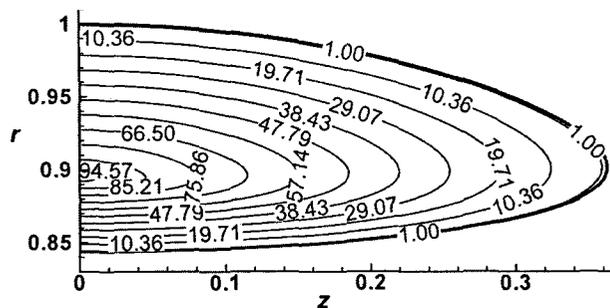


Рис. 4.7.9. Начальное распределение плотности

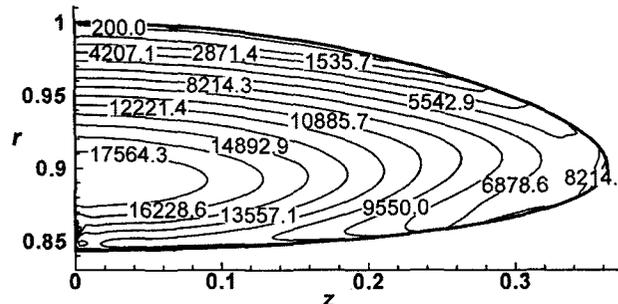


Рис. 4.7.6. Распределение удельной внутренней энергии на момент времени $t = 0,00146$

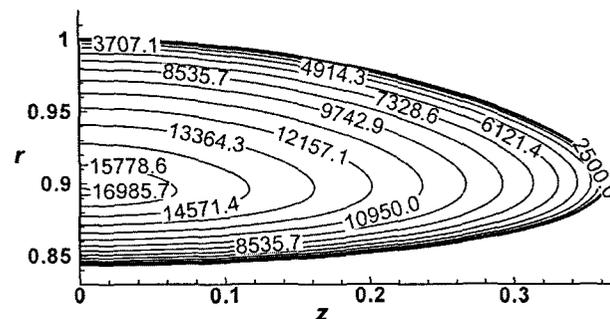


Рис. 4.7.10. Начальное распределение удельной внутренней энергии

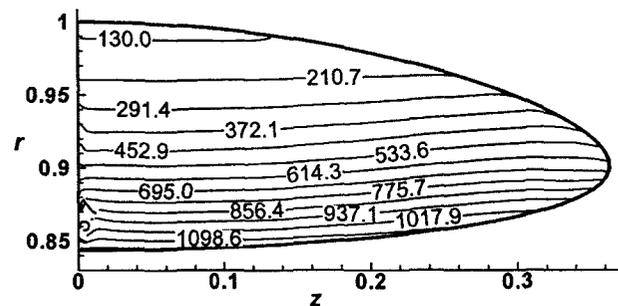


Рис. 4.7.7. Распределение линейной скорости вращения на момент времени $t = 0,00146$

4.7.2. Результаты численного расчета нестационарного протопланетного кольца в приближении Роша

Для сравнения со стационарным состоянием были проведены расчеты для протопланетного кольца, распределение плотности которого отличалось от стационарного состояния. С этой целью было взято кольцо, размеры и форма которого совпадали со стационарным диском, а распределение плотности изменялось по линейному закону от центральной линии тела кольца к его границе. Массы дисков и их начальные угловые скорости в обоих случаях были одинаковы.

На рис. 4.7.9, 4.7.10, 4.7.4 показаны распределения плотности, удельной внутренней энергии и линейной скорости вращения на начальный момент времени, а на рис. 4.7.11–4.7.13 – на последний момент расчета $t = 0,0005$. Сравнительный анализ рис. 4.7.9, 4.7.10, 4.7.4 и рис. 4.7.11–4.7.13 показывает, что на временах 0,0005 распределения плотности, удельной внутренней энергии и линейной скорости вращения изменяются значительно во всей области кольца.

Распределения плотности вдоль оси r на начальный и конечный расчетные моменты времени приведены на рис. 4.7.14. Из этого рисунка отчетливо видно, что плотность на расчетный момент времени даже в центральной части кольца изменилась примерно на 40%. Более детальный анализ эволюции кольца в данной задаче показывает, что начальное неравновесное состояние кольца стремится к равновесному состоянию (рис. 4.7.2–4.7.4), а распределение

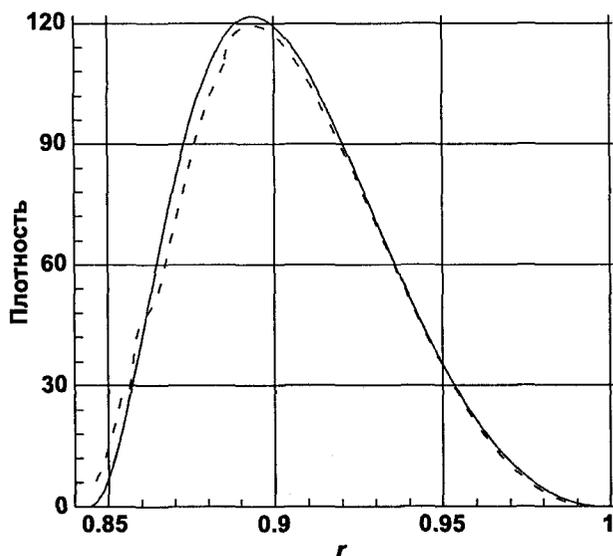


Рис. 4.7.8. Распределение плотности вдоль оси r (— $t = 0$; --- $t = 0,00146$)

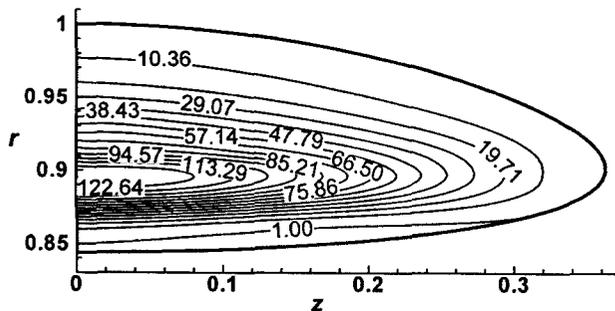


Рис. 4.7.11. Распределение плотности на момент времени $t = 0,0005$

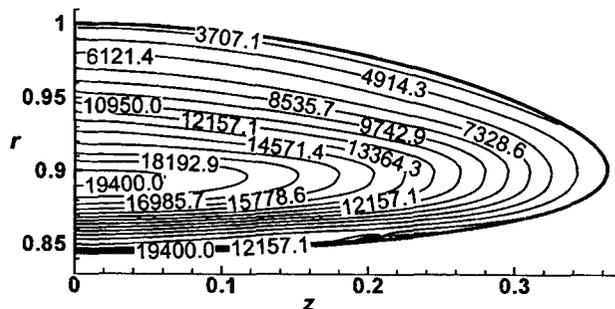


Рис. 4.7.12. Распределение удельной внутренней энергии на момент времени $t = 0,0005$

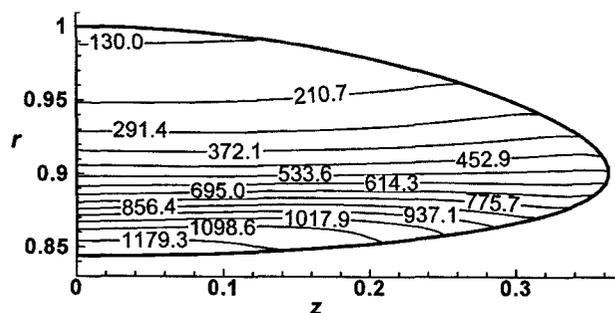


Рис. 4.7.13. Распределение линейной скорости вращения на момент времени $t = 0,0005$

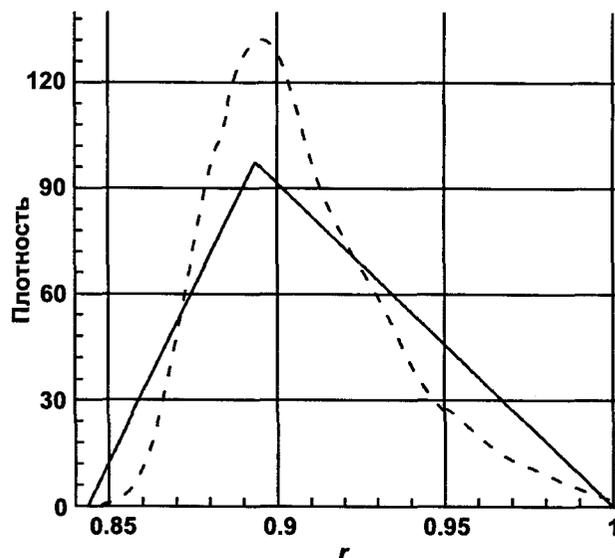


Рис. 4.7.14. Распределение плотности вдоль оси r (— $t = 0$; --- $t = 0,0005$)

плотности по координате r — к своему равновесному распределению (рис. 4.7.8). Так как на данном этапе разработки численной модели не учитываются диссипативные эффекты при движении среды, то при движении конфигурации кольца к равновесной конфигурации происходит колебательный процесс около равновесного состояния кольца.

Этот процесс в данной численной модели является загущающим, что на наш взгляд обусловлено схемной вязкостью численного метода. Время, за которое неравновесное протопланетное кольцо достигает своего состояния равновесия, составляет $\cong 0,0005$. Максимальное время расчета стационарного протопланетного кольца равно $\cong 0,0015$, что соответствует $\cong 20$ годам.

4.7.3. Устойчивость протопланетного кольца

В принципе численный метод расчета позволяет проследить зарождение и развитие неустойчивости в протопланетном кольце. Однако эта задача также требует тщательной проверки на устойчивость используемого численного метода при решении данного типа задач. В расчетах стационарного протопланетного (тороидального) кольца на временах, больших $0,0015$, кольцо постепенно начинает размываться.

Для того чтобы понять причину этого явления, была выполнена оценка устойчивости аналитического решения тороидального кольца, которое заложено в качестве начальных данных при численных расчетах. С этой целью было проверено выполнение критерия Хейланда для закона вращения вида

$$\Omega = \omega_0 \cdot \exp\left(-\tilde{r}^2/r_0^2\right),$$

где ω_0 , r_0 — постоянные параметры. Очевидно, что знаки производных $dj^2/d\tilde{r}$ и $dj/d\tilde{r}$ совпадают (j — удельный момент количества движения кольца). Тогда получаем условие

$$\frac{dj}{d\tilde{r}} = 2\omega_0\tilde{r} \exp\left(-\tilde{r}^2/r_0^2\right) \left[1 - \frac{\tilde{r}^2}{r_0^2}\right] > 0,$$

которое справедливо в том и только том случае, когда выполняется неравенство $\tilde{r} < r_0$ (при любых значениях ω_0 и r_0). Следовательно, модель диска с параметрами $r_{in} = 4,49 \cdot 10^{12}$ см и $r_{ex} = 4,52 \cdot 10^{14}$ см при $r_0 = 1,5 \cdot 10^{14}$ см будет неустойчива по отношению к осесимметричным возмущениям. Критерий Хейланда не дает возможности оценить время, на протяжении которого развивается неустойчивость, т. е. проследить динамику неустойчивости. Полученная оценка не исключает возможности неустойчивости используемой численной схемы при решении данной задачи. В данной работе приведена одна из наиболее слож-

ных для численного расчета задач. Трудности расчета связаны с тем, что наблюдается высокий градиент параметров среды, особенно при подходе к внутренней границе кольца. Для того чтобы строго доказать, насколько устойчива используемая численная схема при решении данного типа задач, необходимы дополнительные исследования. На данном этапе исследований можно утверждать, что протопланетное тороидальное кольцо, параметры которого приведены в этой работе и получены из аналитического решения, устойчиво на протяжении промежутка времени, равного примерно 0,0015, что соответствует 20 годам реального времени.

5. Анализ результатов исследований

Используемая аналитическая модель позволила в приближенной постановке (приближение Роша) получить замкнутое решение стационарного состояния протопланетного диска и проследить за распределением всех его характеристик: плотности, давления, линейной скорости вращения и температуры.

Как видно из результатов расчетов раздела 3, конфигурация протопланетного диска весьма чувствительна к зависимости угловой скорости вращения от цилиндрического радиуса (r). Следует отметить, что, задавая массу диска (кольца) и функциональную зависимость $\Omega(r)$, можно получить как «плоские» протопланетные диски, так и тороидальные протопланетные кольца.

В рамках используемого приближения «плоские» протопланетные диски могут быть получены при законе вращения протопланетного диска, близком к кеплеровскому. Строго кеплеровский закон приводит формально к протопланетному диску с бесконечным радиусом. Интересной особенностью диска с вращением, близким к кеплеровскому, является концентрация газа вблизи внутреннего радиуса. При таком распределении газовой среды пылевая компонента при ее движении к экваториальной плоскости одновременно будет смещаться к внутреннему радиусу диска.

В рассматриваемом приближении тороидальные кольца соответствуют независимым решениям, так как собственное гравитационное поле протопланетного диска не принимается в расчет. В этом случае протопланетный диск может быть построен из протопланетных (тороидальных) колец, которые соответствуют зонам планет солнечной системы (подраздел 3.4). Обращает на себя внимание тот факт, что планетные кольца земной группы не могут быть построены, если их масса соответствует принятым концентрациям пылевой и газовой компонент протопланетного диска на начальной стадии его эволюции. Одно из возможных объяснений этого факта заклю-

чается в том, что на момент образования планетных колец земной группы газовая компонента из этой зоны была частично вынесена солнечным ветром.

Безусловно, полученные аналитические решения доказывают только возможность реализации планетных колец. К сожалению, истинный путь эволюции протопланетного диска нам пока неизвестен. Однако существуют и другие работы, например, (Снытников и др., 2002; Snytnikov et al., 2002), в которых приводятся данные о возможности образования подобного типа колец в протопланетном диске.

Разработанная численная модель позволяет проводить расчеты в осесимметричной постановке как стационарных состояний протопланетного диска, так и его эволюции. Результаты проведенных численных расчетов в части исследований стационарных решений согласуются с основными результатами аналитических расчетов.

Детальное рассмотрение вопросов устойчивости протопланетного диска Солнца и протопланетных колец не входило в число основных задач на данном этапе исследований. Это, в частности, объясняется тем, что сама природа поставила грандиозный эксперимент – образование Солнечной системы, из которого непосредственно следует, что протопланетный диск Солнца, а также протопланетные кольца, если они образуются, неустойчивы. Неустойчивости диска могут иметь различную природу. В данной работе оценивалась только газодинамическая неустойчивость. Следует обратить внимание, что хотя некоторые конфигурации дисков и колец по проведенным оценкам являются устойчивыми, это не значит, что в трехмерной постановке эти конфигурации будут также устойчивы.

5.1. Модель образования планетной системы Солнца

В результате проведенных исследований (в том числе и не вошедших в материалы данной публикации) в рамках принятых основных представлений образования Солнечной системы предложена модель образования планетных тел, основные положения которой сводятся к следующим:

1. При коллапсе протосолнечной туманности образуется протопланетный диск Солнца. На начальной стадии эволюции диска, пока процессы концентрации его пылевой компоненты не привели к существенному изменению среды диска, состояние его газопылевой среды можно описывать уравнением состояния идеального газа.
2. В период окончания аккреционных процессов и перехода протопланетного диска в стадию формирования планетных тел в нем образуются крупномасштабные неоднородности в виде протопланетных колец, которые соответствуют зонам планет солнечной системы.

3. За счет возникновения неустойчивости происходит фрагментация протопланетных колец. В результате этого процесса они распадаются, в общем случае, на несколько газопылевых сгущений.
4. В процессе гравитационного взаимодействия эти сгущения сближаются, сталкиваются и образуют протопланетное облако или протопланетную систему «планета и ее спутники». Эта стадия, по нашему мнению, хорошо описывается капельной моделью Энеева–Козлова.
5. Процесс образования планетного тела происходит внутри протопланетного облака путем передвижения пылевой компоненты под действием гравитационного поля облака в центральную его часть, где и формируется тело планеты.
6. Газовая составляющая протопланетных облаков земной группы выносятся из них солнечным ветром, когда Солнце находится на стадии Т Тельца. Разрушение газовых оболочек, возможно, связано также с эффектом приливного воздействия Солнца.
7. В процессе образования планетной солнечной системы часть газопылевого вещества протопланетного диска оказывается вне облаков протопланет и их спутников. В этих сгущениях также происходит концентрация вещества и образование твердых тел. Следует подчеркнуть, что основная масса пылевой компоненты находится в протопланетных облаках планет и их спутников. После того как произошло образование планетных тел и твердых тел, в сгущениях происходит заключительная стадия формирования планетных тел – твердотельная аккумуляция, которая идет по законам, подробно исследованным О. Ю. Шмидтом, В. С. Сафроновым и его учениками.

В настоящее время, по-видимому, общепринятой теорией образования планетной системы Солнца считается модель Шмидта–Сафронова (твердотельная аккумуляция). Наиболее труднообъяснимым и до конца не решенным моментом в этой теории является проблема роста размеров частиц пыли и превращение их в твердые тела таких размеров, при которых их дальнейший рост происходит путем гравитационного притяжения других частиц и тел. В рамках предлагаемой модели этой проблемы не возникает, так как формирование планетных тел происходит внутри протопланетного облака под воздействием его гравитационного поля. Другой отличительной чертой предлагаемой модели является то, что классическая твердотельная аккумуляция имеет место на заключительной стадии формирования планетной системы, и за счет этого процесса происходит незначительный прирост массы планетных тел.

Модель Энеева–Козлова образования планетной солнечной системы является альтернативной моделью по отношению к модели Шмидта–Сафронова.

Отличие предлагаемой модели от модели Энеева–Козлова заключается в том, что протопланетные облака образуются не за счет слияния небольших газопылевых сгущений, образовавшихся в результате неустойчивости газопылевой среды протопланетного облака, а за счет фрагментации крупномасштабных неустойчивых образований в виде тороидальных протопланетных колец.

В рамках предлагаемой модели естественным образом может быть объяснено происхождение спутников планет. Основным положением при этом является то, что планеты и их спутники произошли из одного протопланетного кольца. Конкретный сценарий образования спутниковой системы может быть предложен в результате анализа экспериментальных фактов по данной системе – планета и ее спутники. Например, образование Луны в предлагаемой модели может произойти двумя основными путями. В одном случае на последнем этапе фрагментации протопланетного кольца образуются два протопланетных тела – протоземля и протолуна, находящиеся на близких орбитах. На заключительном этапе образования протосистемы Земля–Луна протоземля захватывает протолуну. В другом случае единое протопланетное облако, образовавшееся из протопланетного кольца, распадается на две части в результате его неустойчивости (Галимов и др., 2005). Привлечение дополнительных экспериментальных фактов, например, таких как то, что Луна обеднена летучими элементами, может дать возможность выбрать путь, по которому шло в действительности образование Земли и ее спутника Луны. Как видно, эти сценарии отличаются от столкновительной (giant-impact) модели, по которой Луна образовалась в результате столкновения с Землей космического тела планетарных размеров.

Заключение

Основные результаты работы сводятся к следующему:

1. Получено аналитическое решение в приближении Роша для осесимметричной структуры стационарного протопланетного диска Солнца. Газопылевая среда диска описывается уравнением состояния идеального газа, что соответствует начальной стадии эволюции протопланетного диска. Излучение не учитывается. Показано, что в этой модели конфигурация диска существенным образом зависит от распределения угловой скорости вращения среды диска по цилиндрическому радиусу. При угловой скорости вращения, близкой к кеплеровскому закону, могут быть получены плоские протопланетные диски. Построена модель протопланетных (тороидальных) колец, из которых может состоять протопланетный диск Солнца на одном из начальных

- этапов своей эволюции. В этом случае кольца соответствуют зонам планет солнечной системы. Исследованы свойства полученных аналитических решений: конфигурации протопланетных дисков, распределения плотности, удельной внутренней энергии и линейной скорости вращения.
2. Построена численная модель протопланетного диска, в основе которой лежит метод численного решения двумерных газодинамических течений в областях сложной формы с подвижными границами, разработанный С. К. Годуновым и А. В. Забродиным с соавторами. Для сравнения численного моделирования с аналитическим решением были выполнены численные расчеты стационарных состояний протопланетных колец. В качестве начальных данных в этих расчетах были использованы аналитические решения в приближении Роша. Проведен расчет эволюции нестационарного кольца с выходом его в состояние, близкое к стационарному.
 3. Предложена модель образования планетной солнечной системы.

Литература

- Витязев А. В., Печерникова Г. В., Сафронов В. С. (1990) Планеты земной группы: Происхождение и ранняя эволюция. М.: Наука.
- Галимов Э. М. (1995) Проблема происхождения Луны // Основные направления геохимии / Отв. ред. Э. М. Галимов. М.: Наука.
- Галимов Э. М., Кривцов А. М., Забродин А. В., Сидоров Ю. И., Легкоступов М. С., Энеев Т. М. (2005) Динамическая модель образования системы Земля–Луна // Геохимия. № 11. С. 1139–1150.
- Годунов С. К., Забродин А. В., Иванов М. Я., Крайко А. М., Прокопов Г. П. (1976) Численное решение многомерных задач газовой динамики. М.: Наука.
- Гринберг М. (1979) Межзвездная пыль. М.: Мир.
- Забродин А. В., Забродина Е. А., Легкоступов М. С., Мануковский К. В., Плинер Л. А. (2006) Некоторые модели описания протопланетного диска Солнца на начальной стадии его эволюции. Препринт ИПМ им. М. В. Келдыша РАН. № 70. 44 с.
- Имшенник В. С., Надежин Д. К. (1992) Сверхновая 1987А и образование вращающихся нейтронных звезд // Письма в Астрон. журн. 18. 95.
- Имшенник В. С., Мануковский К. В. (2000) Двумерная гидростатически равновесная атмосфера нейтронной звезды с заданным дифференциальным вращением // Письма в Астрон. журн. 26. 917.
- Имшенник В. С., Мануковский К. В. (2004) Гидродинамическая модель асимметричного взрыва коллапсирующих сверхновых с быстрым вращением и в присутствии тороидальной атмосферы // Письма в Астрон. журн. 30. 803.
- Макалкин А. Б., Дорофеева В. А. (1995) Строение протопланетного аккреционного диска вокруг Солнца на стадии Т Тельца // Астрономический вестник. Исследования Солнечной системы. Т. 29. № 2. С. 99.
- Макалкин А. Б., Дорофеева В. А. (1996) Строение протопланетного аккреционного диска вокруг Солнца на стадии Т Тельца. // Астрономический вестник. Исследования Солнечной системы. Т. 30. № 6. С. 496.
- Мануковский К. В. (2005) Гидродинамические процессы в тороидальной атмосфере вращающегося коллапсара.: Дис. ... к. ф.-м. н. М.
- Метод 2D численного расчета газодинамических потоков в подвижных сетках (1989) / ИПМ им. М. В. Келдыша РАН. М.
- Механизм аккумуляции планетарных тел. (2004) Итоговый отчет по программе фундамент. исследований № 25, подпрограмма № 1, п. 1.1.2. М.
- Происхождение солнечной системы (1976) : Сборник статей / Под редакцией Г. Ривса. М.: Мир.
- Сафронов В. С. (1969) Эволюция допланетного облака и образование Земли и планет. М.: Наука.
- Снытников В. Н., Пармон В. Н., Вшивков В. А., Дудникова Г. И., Никитин С. А., Снытников А. В. (2002) Численное моделирование гравитационных систем многих тел с газом // Вычислительные технологии. Т. 7. № 3. С. 72.
- Тассуль Ж.-Л. (1982) Теория вращающихся звезд. М.: Мир.
- Энеев Т. М., Козлов Н. Н. (1981а) Модель аккумуляционного процесса формирования планетных систем // Астрономический вестник. Т. XV. № 2. С. 80–94.
- Энеев Т. М., Козлов Н. Н. (1981б) Модель аккумуляционного процесса формирования планетных систем // Астрономический вестник. Т. XV. № 3. С. 131–140.
- Энеев Т. М. (1993) Кольцевое сжатие вещества в капельной модели протопланетного облака // Астрономический вестник. Т. XXVII. № 5. С. 3–25.
- Larson R. B. (1972a) The collapse of rotating cloud // Mon. Not. Roy. Astron. Soc. 156. 437.
- Larson R. B. (1972b) The evolution of spherical protostars with masses $0,25 M_{\odot}$ to M_{\odot} // Mon. Not. Roy. Astron. Soc. 157. 121.
- Snytnikov V. N., Dudnikova G. I., Gleaves J. T., Nikitin S. A., Parmon V. N., Stoyanovsky V. O., Vshivkov V. A., Yablonsky G. S., Zakharenko V. S. (2002) Space chemical reactor of protoplanetary disk // Adv. Space Res. Vol. 30. № 6. P. 1461–1467.

ВАЛОВЫЙ СОСТАВ И РАЗМЕРЫ ЯДРА ЛУНЫ

О. Л. Кусков, В. А. Кронрод

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН
kuskov@geokhi.ru

На основе совместной оптимизации гравитационных, сейсмических и термодинамических данных проведено определение геофизически допустимых размеров ядра и валового состава Луны. Модель внутреннего строения Луны приводит к уверенному выводу о существовании ядра. Радиус ядра может изменяться от 350–380 км для Fe-ядра (~2 % от массы Луны) до ~500 км для железо-сульфидного ядра (3–4 %). Размеры ядра зависят не только от его состава и плотности, но и от мощности коры и распределения плотности в мантии. Для лунного ядра, содержащего порядка 5–10 % серы, наиболее вероятный радиус составляет 450–480 км (~3 %). Исходя из этих значений и распространенности FeO в мантии (10–13 %), количество общего железа оценено на уровне 10–12 % от общей массы Луны. Величина лунного отношения $(Fe_{tot}/Si)_{мас} \sim 0,4–0,5$ – одна из наиболее низких среди всех известных тел Солнечной системы. Валовый состав силикатной Луны (обедненность MgO, обогащенность SiO₂ и значительная обогащенность FeO, Al₂O₃ и CaO) существенно отличается от вещества земной мантии и первичного вещества Солнечной системы (CI). Величина *MG#* 82–83 для силикатной Луны резко контрастирует с *MG#* 89 для мантии Земли. Проведено сопоставление геофизических и геохимических моделей состава Луны и обсуждение сходства и различия геохимических характеристик Луны, мантии Земли и хондритов.

1. Введение

Ключевая для планетологии проблема происхождения и состава Луны важна не только сама по себе, но оказывается тесно связанной с проблемой начального состояния и ранней эволюции Земли (Юри, Макдональд, 1973; Stevenson, 1987; Галимов, 2004а). Обычно считается, что планеты земной группы имеют в целом хондритовый состав, поскольку веществом, сохранившимся с доаккреционной стадии эволюции Солнечной системы, предполагаются хондриты, которые рассматриваются как строительные блоки при аккреции планет. Однако существующие модели состава планет и крупных спутников заметно отличаются друг от друга.

Наиболее разработанная пиролитовая модель мантии Земли с преобладанием оливина, граната и пироксенов содержит 7–8 % FeO и 3,5–4,5 % CaO и Al₂O₃ (Ringwood, 1979; McDonough, Sun, 1995). Модели мантии Марса, основанные на элементных соотношениях в хондритах и SNC метеоритах, имеют 17–18 % FeO и 2,5–3 % CaO и Al₂O₃ (Lodders, Fegley, 1997). Авторы моделей состава Луны, построенных по геохимическим и геофизическим данным, оценивают содержание главных элементов на уровне 10–13 % FeO и 3–6 % CaO и Al₂O₃ (Taylor, 1982; Гали-

мов, 1995, 2004а; Kuskov, Kronrod, 1998; Warren, 2005). Геохимические модели состава галилеевых спутников Юпитера (17–19 % FeO, 2–2,5 % CaO и Al₂O₃) близки к валовому составу обыкновенных L/LL хондритов (Kuskov, Kronrod, 2000, 2001).

Таким образом, модели состава силикатных оболочек Земли, Марса, Луны и крупных спутников заметно отличаются друг от друга по содержанию главных элементов. Еще более резко они отличаются по валовому составу из-за разного содержания металлического железа и отношения суммарного количества железа к кремнию (Fe_{tot}/Si) .

В предыдущих работах (Kuskov, 1997; Кронрод, Кусков, 1997) изложена постановка задачи и описан разработанный авторами оптимизационный метод решения обратной задачи – реконструкции химического состава зональной (расслоенной) мантии и валового состава силикатной Луны. Особый интерес для реконструкции состава, внутреннего строения и теплового режима Луны представляет подход, основанный на обращении сейсмических и гравитационных данных (Kuskov, Kronrod, 1998; Kuskov et al., 2002; Khan et al., 2006, 2007; Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Lognonné et al., 2003; Lognonné, 2005). Решение обратной задачи заключается в конверсии имеющейся информации по геофизическим параметрам (скоростям сейсмических волн, моменту инерции и массе Луны) в термины температуры и химического состава. Такая задача совместного обращения сейсмических и гравитационных данных является существенно нелинейной (Kuskov, Kronrod, 1998; Кусков, Кронрод,

1999). Определение химического состава, физических свойств и размеров ядра осуществлялось на основе совместного обращения сейсмических данных и ограничений на массу и момент инерции Луны с помощью метода минимизации свободной энергии Гиббса в системе $\text{CaO-FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CFMAS) с фазами переменного состава (неидеальными твердыми растворами) (Kuskov, 1997). Уравнения состояния мантийного вещества рассчитывались в приближении Ми–Грюнайзена–Дебая с учетом фазовых превращений и эффектов ангармонизма. Все расчеты осуществлялись на основе программного комплекса THERMOSEISM и базы согласованных термодинамических данных (Kuskov, 1997; Kuskov, Kronrod, 2001).

В настоящей работе на основе совместного обращения новейших данных по скоростям распространения сейсмических волн, моменту инерции и массе Луны методом Монте-Карло получены более строгие ограничения на размеры ядра, необходимые для более полного понимания проблемы происхождения системы Земля–Луна (Галимов, 1995, 2004а). Проведено обобщение имеющихся данных по составу Луны. Геофизические модели состава Луны сопоставлены с геохимическими моделями. Выведенные модельные ограничения на состав Луны позволяют выявить определенные черты сходства и/или различия химического состава силикатных оболочек Луны и Земли.

2. Геохимические и геофизические ограничения на состав и внутреннее строение Луны

Кора и мантия Луны. Определения сейсмических свойств и электропроводности показывают, что мантия Луны до глубин порядка 1200 км является твердой. Поэтому распределение температуры в мантии должно быть ниже температуры солидуса. Математическая обработка данных по временам пробега P - и S -волн приводит к зональному строению мантии и существованию нескольких сейсмических границ.

По данным сейсмических («Аполлон-12, 14, 16») и гравиметрических исследований средняя толщина коры составляет ~60 км. В последующих сейсмических работах с учетом топографических и гравитационных данных сделана переоценка средней мощности коры в сторону понижения до 30–45 км (Lognonné et al., 2003). В недавно опубликованном обзоре (Wieczorek et al., 2006) предпочтительная толщина коры составляет 49 ± 16 км.

Содержание Al_2O_3 составляет 28,5–32 % для верхней коры, 25–29 % для нижней и 18–25 % для самого нижнего слоя мафической коры (Wieczorek et al., 2006), что близко к ранней оценке 25 % Al_2O_3

для всей коры (Taylor, 1982). В работе (Демидова и др., 2007) сообщаются новые результаты определения главных и редких элементов в лунных метеоритах, согласно которым валовое содержание Al_2O_3 в коре находится в интервале 25–33 %. Исследования минералов лунного грунта, классификация лунных пород и морфология кратеров обсуждаются в обзорах (Мохов и др., 2007; Hiesinger, Head, 2006).

При моделировании внутреннего строения неоднородная по мощности анортозитовая кора Луны с плотностью $3,0 \text{ г/см}^3$ заменяется сферической оболочкой мощностью 60 км. Состав коры принят по (Taylor, 1982). Плотность верхней мантии на границе с корой оценена в интервале допустимых значений $3,24 < \rho_m(60 \text{ км}) < 3,34 \text{ г/см}^3$ (Kuskov, Kronrod, 1999).

Модели химического состава мантии Луны противоречивы и зависят от методического (геохимического или геофизического) подхода. Оценки состава основаны на использовании элементных корреляций в лунных породах и хондритах и сейсмических и гравитационных ограничений. В геохимической литературе рассматривались различные варианты моделей силикатной Луны, химический состав которых изменялся от состава, подобного ультраосновному веществу верхней мантии Земли, до состава, резко обогащенного Са и Al и подобного высокотемпературным включениям в углистом хондрите Allende; содержание FeO колебалось от 6 до 18 мас. % (Morgan et al., 1978; Ringwood, 1979; Taylor, 1982; Wänke, Dreibus, 1986; Jones, Delano, 1989; O'Neill, 1991; Галимов, 2004а; Warren, 2005; Taylor et al., 2006).

Модель ядра. Центральная область Луны по своим термодинамическим параметрам близка к земной астеносфере ($T \approx 1200\text{--}1500^\circ \text{C}$, $P \sim 45\text{--}50$ кбар) и характеризуется низкой сейсмической добротностью. Поскольку прямые сейсмические данные на глубинах ниже ~1200 км отсутствуют из-за сильного затухания S -волн (Латем и др., 1975; Nakamura, 1983), то состав, агрегатное состояние и размеры ядра Луны остаются неизвестными.

Помимо сейсмометров, на поверхности Луны установлены уголковые отражатели для лазерной локации с Земли, что позволяет изучить влияние диссипативных эффектов на вращение Луны и движение по орбите и оценить размеры ядра (Williams et al., 2001). Данные по сейсмическому и электромагнитному зондированию Луны (Дэйел и др., 1975; Латем и др., 1975; Hood et al., 1999) показывают, что масса лунного ядра составляет 1–4 % от общей массы спутника. Дополнительные сведения о наличии ядра можно получить из будущих исследований по селенодезии и динамике Луны и определения коэффициентов гравитационного поля и параметров физической либрации Луны (Barkin et al., 2006; Konopliv et al., 1998; Williams et al., 2001; Пузванов и др., 2007; Gusev et al., 2003).

Для планетарных тел, по размерам меньших Земли, обычно принимается железо-сульфидный со-

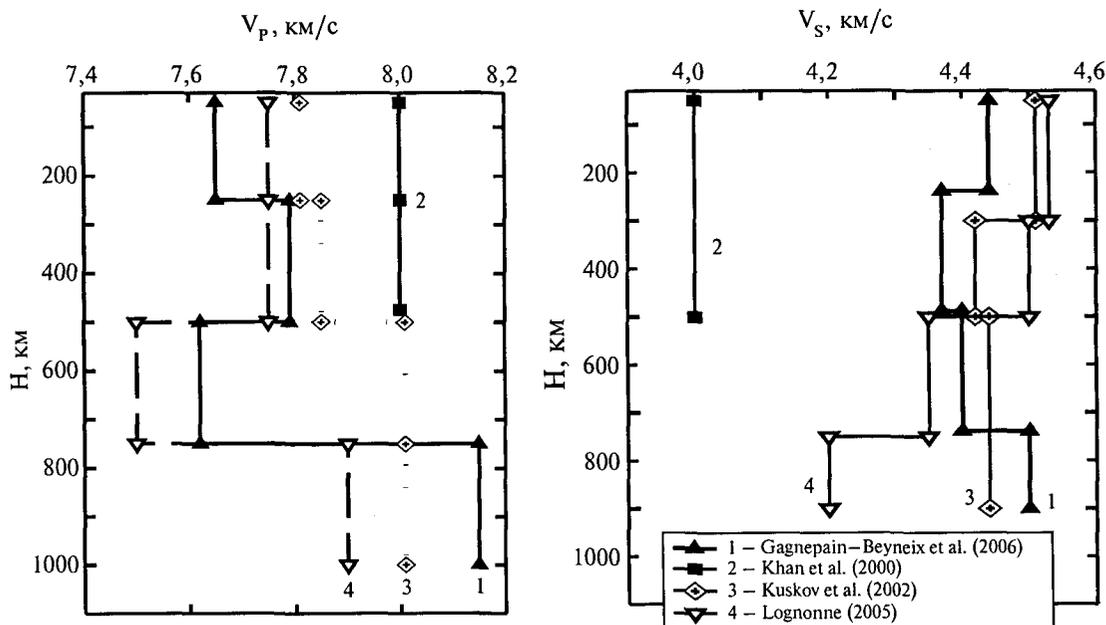


Рис. 1. Профили скоростей распространения продольных (левая панель) и поперечных (правая панель) волн в мантии Луны

став ядер. Присутствие порядка 6 % FeS в составе хондритов согласуется с железо-сульфидным составом ядер различных планетарных тел. По аналогии с веществом метеоритов рассмотрим четыре модели ядра Луны разного состава и плотности (Kuskov, Kronrod, 2001; Kuskov et al., 2002): чисто железное ядро с плотностью $8,1 \text{ г/см}^3$, железо-сульфидное ядро с 10 мас. % серы (Fe-10 мас. % S-ядро, $\text{Fe}_{0,84}\text{S}_{0,16}$) с $\rho = 5,7 \text{ г/см}^3$, железо-сульфидное Fe-FeS-ядро эвтектического состава с плотностью $5,15 \text{ г/см}^3$ и троилитовое FeS-ядро с $\rho = 4,7 \text{ г/см}^3$.

Сейсмические данные. Сейсмические данные – своего рода «розетский камень» информации о внутреннем строении Луны. Обработка 8-летнего эксперимента (1969–1977), проводившегося сейсмической сетью из четырех станций, установленных экипажами КА «Аполлон-12, 14, 15, 16», позволила определить структуру лунных недр. Накамура (Nakamura, 1983) провел наиболее полную обработку сейсмических событий. Построенная им модель сферически симметричной Луны подразделяется на кору средней мощностью 58 км, верхнюю (58–270 км), среднюю (270–500 км) и нижнюю мантию (500–1000 км).

В последующих работах датских (Khan et al., 2000, 2006, 2007) и французских геофизиков (Lognonné, 2005; Lognonné et al., 2003; Gagnepain-Beyneix et al., 2006) проведена повторная математическая обработка времен пробега P- и S-волн, зарегистрированных сейсмическими станциями. В работе (Kuskov et al., 2002) на основе гравитационных и петрологических ограничений была скорректирована модель скоростного разреза Луны (Nakamura, 1983).

Сопоставление вновь построенных моделей внутреннего строения Луны (рис. 1) показывает большой разброс сейсмических данных. Скоростная структура

верхней мантии ($H \sim 50\text{--}300 \text{ км}$, $P \sim 3\text{--}15 \text{ кбар}$) непротиворечива и может считаться достаточно надежной, что следует из сопоставления скоростей на рис. 1. Скоростные профили (Kuskov et al., 2002; Lognonné et al., 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006) разумно согласуются с данными предшественников (Goins et al., 1981; Nakamura, 1983) до глубин порядка 300–500 км.

Напротив, структура средней и нижней мантии далеко не однозначна. Сейсмические модели (Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Nakamura, 1983) на глубинах 250–750 км плохо согласуются между собой. В работе (Goins et al., 1981) сообщается уменьшение скоростей в нижней мантии, в то время как в ряде других работ наблюдается их возрастание (рис. 1). В работах одной и той же группы французских сейсмологов (Lognonné et al., 2003; Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006) существуют взаимные противоречия в отношении сейсмической структуры средней и нижней мантии. Более того, в работе (Lognonné, 2005) получены антикоррелированные значения скоростей в нижней мантии: скорости P-волн возрастают, а скорости S-волн уменьшаются на глубинах 750–1000 км. Такое поведение скоростей крайне трудно объяснить с петрологических позиций.

Скоростные модели А. Хана с соавторами (Khan et al., 2000), построенные с помощью математической обработки сейсмических событий методом Монте-Карло, приводят к значениям скоростей, отличным от данных всех других авторов. Эта модель вызывает большие вопросы. По ней в мантии Луны на глубинах порядка 700–800 км ($P \sim 35 \text{ кбар}$) скорости волн ($V_p = 9,0 \pm 1,9$, $V_s = 5,5 \pm 0,9 \text{ км/с}$) подобны тем, которые, согласно референц-моделям PREM и IASP91, реализуются лишь в нижней мантии Земли ($P > 200 \text{ кбар}$)

с плотностью, значительно превышающей плотность лунных недр. Сообщаемые в работе (*Khan et al.*, 2000) значения скоростей P - и S -волн на глубинах, больших 500 км (даже с учетом погрешностей), столь велики, что находятся за пределами поля скоростей, вычисленных во всем диапазоне распределения плотности, химического состава, температуры и давления. Такая трактовка скоростного строения лунных недр была подвергнута критике (*Kuskov et al.*, 2002), как не находящая петрологического объяснения. Более поздняя реконструкция сейсмических профилей (*Khan et al.*, 2006, 2007), основанная на использовании теории вероятностей с привлечением теоремы Байеса, заметно отличается как по значениям скоростей, так и по топологии от ранней интерпретации (*Khan et al.*, 2000) и новых данных французских геофизиков (*Lognonné*, 2005; *Gagnepain-Beuneix et al.*, 2006).

Таким образом, повторная обработка времен пробега P - и S -волн, дополненная рядом ограничений на состав и строение мантии, не внесла ясность в сейсмическую структуру нижних горизонтов Луны. По этой причине сейсмические данные могут быть использованы для определения размеров и массы ядра с определенными оговорками.

Плотность, радиус и момент инерции. Размеры ядра могут быть оценены из геофизических ограничений на массу и момент инерции Луны. Спутниковые измерения позволили получить детальную информацию о гравитационном поле Луны и определить с высокой точностью средний безразмерный момент инерции $I/MR^2 = 0,3931 \pm 0,0002$ (*Konopliv et al.*, 1998), среднюю плотность ($\rho = 3,3437 \pm 0,0016$ г/см³) и радиус ($R = 1738$ км). Эти параметры связаны соотношениями

$$M^0 = 4\pi \int_0^R \rho(r)r^2 dr, \quad (1)$$

$$I^0 = \frac{8}{3}\pi \int_0^R \rho(r)r^4 dr.$$

Здесь I^0 – момент инерции, M^0 – масса, ρ , R , r – плотность, радиус спутника, текущий радиус. Интегральные соотношения (1) позволяют найти распределение плотности в недрах Луны и оценить размеры ядра без привлечения сейсмических данных. Решение такой задачи основано на минимизации отклонений рассчитываемых и наблюдаемых значений момента инерции и массы (*Kuskov et al.*, 2002). Задача решается методом Монте-Карло. В резервуарах мантии с помощью датчика случайных чисел просматривается вся область петрологически допустимых значений плотности в верхней, средней и нижней мантии. Затем выбираются такие геофизически допустимые значения плотности для верхней, средней и нижней мантии, для которых выполняются ба-

лансовые соотношения для массы и момента с погрешностью $\delta I = \pm 0,0002$. Если баланс по моменту не выполняется, текущий вариант распределения плотности отбраковывается. Для расчета распределения плотности делается порядка 10^6 – 10^7 расчетов уравнений баланса момента и массы. Численные эксперименты показывают, что разбиение мантии на три слоя достаточно для оценки допустимых значений плотности с точностью 0,5 % и радиуса ядра с погрешностью, не превышающей 50–70 км. Метод позволяет получить ограничения на размеры ядра, которые по мере уточнения моделей могут быть сужены, но не увеличены.

3. Размеры ядра Луны

Геофизические ограничения на массу и момент инерции позволяют найти распределение плотности в недрах Луны и оценить размеры ядра без привлечения сейсмических данных. Однако соотношения (1) дают возможность определить лишь интервалы геофизически допустимых размеров ядра Луны, но не его конкретные состав и радиус. Это означает, что величина момента инерции Луны дает довольно строгое ограничение сверху на размер и массу ядра, но не позволяет без привлечения моделей сейсмологии и петрологии найти более узкие интервалы на распределение плотности в силикатных оболочках мантии и определить столь же уверенно нижнее значение радиуса ядра (*Кронрод, Кусков*, 1997; *Kuskov, Kronrod*, 1998). В то же время радиус ядра имеет критическое значение для верификации модели формирования Луны (*Галшмов*, 2004а, б). Поэтому для фиксации более точных размеров ядра необходимы новые космические эксперименты по сейсмондированию лунных недр.

Результаты расчетов радиуса для четырех моделей состава ядра приведены на рис. 2, 3 и в табл. 1. На рис. 2 представлены расчеты при фиксированной мощности и плотности коры в зависимости от распределения плотности в верхней мантии (а) и во всей мантии (б). Для консервативных величин мощности и плотности коры (60 км, 3 г/см³) рис. 2 б показывает, что при достижении максимальной плотности в верхней мантии ($\rho = 3,33$ – $3,34$ г/см³) наблюдается детерминированное и почти постоянное распределение плотности в средней и нижней мантии ($\rho = 3,34$ г/см³), а максимальные радиусы ядра становятся строго определенными. Однако условие постоянного распределения плотности по глубине маловероятно, поскольку мантия Луны стратифицирована по составу и характеризуется химическими границами, на которых происходят скачки скоростных и плотностных свойств (рис. 1). Кроме того, из табл. 1 видно, что размеры ядра зависят от мощности коры.

Если к гравитационным ограничениям (1) добавить сейсмические данные, то пределы на размеры ядра

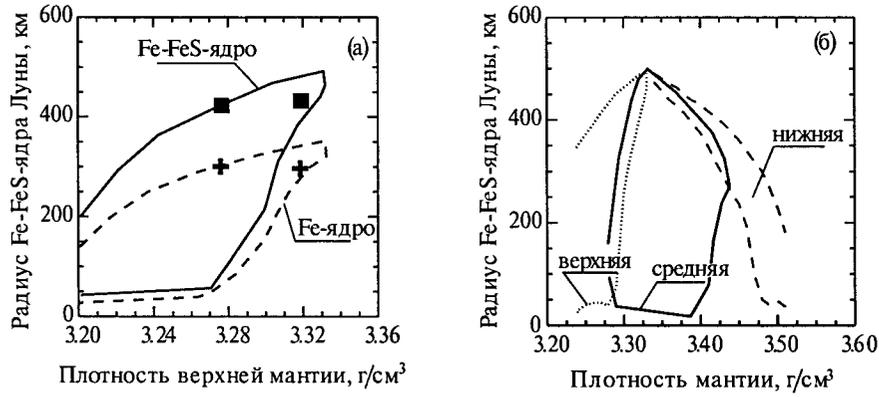


Рис. 2. Геофизически допустимые вариации радиуса Fe-ядра и эвтектического Fe-FeS-ядра Луны в зависимости от распределения плотности в верхней мантии (а) и в верхней, средней и нижней мантии (б); кора: $H_{cr} = 60$ км, $\rho_{cr} = 3$ г/см³. Размеры ядра рассчитаны методом Монте-Карло по ограничениям на массу и момент инерции (Konopliv et al., 1998) без учета сейсмических данных. Размеры ядра вне указанных областей не удовлетворяют ограничениям на массу и момент инерции. Модели Луны, в которых ядро является пренебрежимо малым ($R < 50-100$ км) или отсутствует, находятся за порогом погрешности расчетов. Максимальные радиусы составляют 350 км для Fe-ядра и 490 км для эвтектического Fe-FeS-ядра. Кресты и квадраты соответствуют оптимизированным размерам лунного ядра, рассчитанным из совокупности геофизических ограничений на массу, момент инерции и профили скоростей распространения упругих волн по данным (Nakamura, 1983)

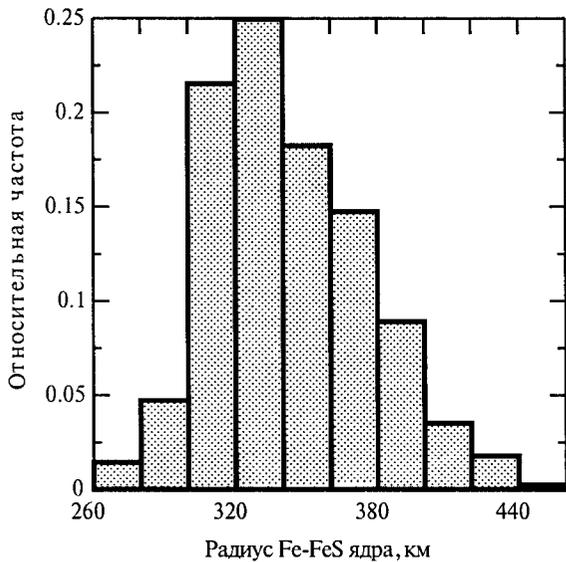


Рис. 3. Радиус железо-сульфидного ядра с 10 мас% серы (Fe + 10 % S-ядро, Fe_{0,84}S_{0,16}). Модель с ограничениями на массу, моменту инерции и сейсмические скорости в верхней и средней мантии (Gagnepain-Beyneix et al., 2006). Средний радиус Fe + 10 % S-ядра = 340 ± 30 км

могут быть сужены (Kuskov, Kronrod, 1998, 2001). С учетом сейсмических данных (Nakamura, 1983) значения радиуса составляют 310–320 км для Fe-ядра и 430–440 км для эвтектического Fe-FeS-ядра (рис. 2 а). На рис. 3 представлены расчеты радиуса железо-сульфидного ядра с 10 мас. % серы. Расчеты проведены на основе совместного обращения новейших данных по скоростям сейсмических волн (Gagnepain-Beyneix et al., 2006), моменту инерции и массе Луны методом Монте-Карло. Гравитационные данные, дополненные ограничениями на сейсмические скорости в верхней и средней мантии, дают достаточно жесткие ограничения на размеры ядра. Приведенная по ординате относительная частота означает, что радиус ядра может находиться в пределах 260–440 км. Наиболее вероятная оценка среднего радиуса ядра $R(\text{Fe} + 10\% \text{S}) = 340 \pm 30$ км хорошо согласуется с нашими данными (Kuskov, Kronrod, 1998), независимыми оценками Хана и др. (Khan et al., 2007), согласно которым $R(\text{Fe} + 10\% \text{S-ядра}) \sim 350$ км, и экспериментами КА «Аполло» и «Lunar Prospector».

Исследования магнитного поля Луны с помощью магнитометров «Лунохода-2» (Долгинов и др., 1975) и «Аполлона-12, 14, 15 и 16» (Дэйл и др., 1975) не об-

Таблица 1

Максимальные радиусы лунного ядра при разной мощности коры

Состав ядра	Плотность ядра, г/см ³	$H_{cr} = 60$ км, $\rho_{cr} = 3$ г/см ³		$H_{cr} = 30$ км, $\rho_{cr} = 3$ г/см ³	$H_{cr} = 80$ км, $\rho_{cr} = 3$ г/см ³
		R_{max} , км	$M_{ядро}/M^*$	R_{max} , км	R_{max} , км
γ -Fe(Ni)	8,1	350	2,0	380	330
Fe-10 %S	5,7	445	2,9	480	420
Эвтектическое Fe-FeS	5,15	490	3,4	525	460

наружили регулярное поле, но указали на протяженные остаточные поля различной ориентации. По результатам магнитных экспериментов содержание металлического железа оценивается в $2,5 \pm 2$ мас. %, что хорошо согласуется с данными табл. 1.

Последующие космические эксперименты «Lunar Prospector» с помощью магнитометра и электронного рефлектометра позволили изучить природу палеомагнетизма и роль ударных явлений в формировании локальных магнитных аномалий и привели к уточнению размеров лунного ядра. Авторы (*Hood et al.*, 1999), изучая движение Луны по орбите при ее прохождении через хвост магнитосферы Земли, оценили размеры ядра. Они исключают ядро с радиусом, превышающим 450 км; нижний предел с $R < 300$ км определен менее уверенно. Полагая, что наведенное магнитное поле полностью вызвано электрическим током на поверхности проводящего металлического ядра, радиус ядра может быть оценен в 340 ± 90 км. Однако метод магнитного зондирования не в состоянии определить химический состав ядра, поскольку жидкое силикатное ядро также будет иметь достаточно высокую электропроводность, объясняющую наблюдаемый отрицательный наведенный момент. Альтернативой металлическому ядру может быть плотное силикатное ядро – твердое или подплавленное, обогащенное FeO или TiO₂ и имеющее высокую электропроводность. Модель Луны без металлического ядра возможна лишь при высокой плотности нижней мантии ($\sim 3,5$ г/см³), но это требует и слишком высокой концентрации FeO в нижней мантии на уровне 15 мас. % (*Kuskov, Kronrod*, 1998, 2000).

В работе (*Williams et al.*, 2001) проведен анализ 28-летних наблюдений по лазерной локации Луны (the Lunar Laser Ranging), определены параметры либрации Луны и изучено влияние диссипативных эффектов на вращение Луны и движение по орбите. Авторы отмечают, что диссипативные потери, связанные с вращением Луны, могут быть вызваны либо приливными деформациями в твердой среде, либо флюидным ядром, вращение которого отлично от твердого тела. В итоге они склоняются к выводу, что наилучшее объяснение полученных данных должно быть связано с взаимодействием на топографической границе между твердой мантией и жидким или частично расплавленным ядром. Значения радиуса флюидного ядра Луны составляют ≤ 352 км для железного ядра и ≤ 374 км для эвтектического Fe-FeS-ядра (1,8–2,3 % от массы Луны). В принципе, возможны четыре модели лунного ядра: (1) жидкое Fe-ядро; (2) тонкая флюидная Fe-оболочка, окружающая твердое внутреннее Fe-ядро; (3) жидкое Fe-FeS-ядро; (4) тонкая флюидная Fe-FeS-оболочка, окружающая твердое внутреннее чисто железное ядро (*Williams et al.*, 2001).

Таким образом, электромагнитное и сейсмическое зондирование, уточненные с помощью орбитальных аппаратов характеристики гравитационного поля, исследования лазерной локации Луны и результаты чис-

ленного моделирования по совместному обращению массы и момента инерции очень хорошо согласуются между собой в отношении размеров лунного ядра (*Kuskov, Kronrod*, 1998; *Kuskov et al.*, 2002; *Hood et al.*, 1999; *Williams et al.*, 2001; *Khan et al.*, 2007). Они свидетельствуют о том, что Луна имеет сравнительно небольшое плотное, электропроводящее и, по-видимому, частично расплавленное ядро. Достаточно надежно оценены лишь верхние границы размеров ядра. Из полученных данных можно сделать вывод, что для лунного ядра, содержащего разумное количество серы (5–10 %), наиболее вероятный радиус (зависящий от мощности коры, плотности мантии и ядра) составляет 350–500 км (2–4 % от массы Луны) (табл. 1). Столь сильная обедненность Луны железом говорит о том, что причину фракционирования металл–силикат следует искать в особом механизме образования Луны (*Галимов*, 2004а). Наличие небольшого железо-сульфидного ядра Луны умещается в «прокрустово ложе» геофизических и геохимических ограничений. Присутствие внутреннего ядра явно не вытекает из данных расчетов или наблюдений и имеет скорее имплицитный характер.

4. Геохимические характеристики Луны

Модели валового состава силикатных оболочек Земли и Луны (нормализованные в рамках системы CFMAS) и элементные отношения по данным разных авторов приведены в табл. 2 и 3. Следует подчеркнуть, что модели Луны, основанные на геохимических ограничениях, являются модель-зависимыми, поскольку зависят от выбранных хондритовых отношений. Геофизические модели Луны являются модель-независимыми геохимически, но модель-зависимыми в сейсмическом отношении – их достоверность определяется степенью надежности сейсмологической информации, связанной с проблемой первых вступлений и интерпретацией сейсмических границ в мантии. Таблицы 2 и 3 иллюстрируют эти утверждения.

Из табл. 2 видно, что существуют противоречия как между геофизическими и геохимическими классами моделей состава Луны, так и внутри обоих классов. Основные из них – оценка концентраций тугоплавких оксидов и FeO. Одни исследователи полагают, что Луна обогащена как FeO, так и CaO и Al₂O₃ (*Morgan et al.*, 1978; *Taylor et al.* 2006; *Hood, Jones*, 1987; *Галимов*, 1995; *Kuskov, Kronrod*, 1998; *Lognonné et al.*, 2003); другие считают, что Луна обогащена FeO по сравнению с земной мантией, в то время как содержания CaO и Al₂O₃ почти одинаковы в оболочках Земли и ее спутника (*Ringwood*, 1979; *Wänke, Dreibus*, 1986; *Jones, Delano*, 1986; *O'Neill*, 1991; *Warren*, 2005).

Таблица 2

Модели состава силикатных оболочек (кора + мантия) Земли, Луны и силикатной фракции хондритов (мас. %)

Литературный источник	SiO ₂	FeO	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Mg#*
Земля						
<i>Ringwood, 1979</i>	45,9	8,1	38,8	3,2	4,0	89,5
<i>Taylor, 1982</i>	50,1	8,0	35,3	2,9	3,7	88,8
<i>McDonough, Sun, 1995</i>	45,5	8,2	38,2	3,6	4,5	89,3
Луна						
Геохимические модели						
<i>Morgan et al., 1978</i>	43,7	13,1	29,4	6,1	7,7	80
<i>Ringwood, 1979</i>	45,1	14,1	32,9	3,7	4,2	80,6
<i>Jones, Delano, 1989</i>	46,1	12,6	35,0	2,8	3,5	83
<i>O'Neill, 1991</i>	44,9	12,5	35,3	3,3	4,0	83
<i>Wänke, Dreibus, 1986</i>	45,9	13,1	32,6	3,8	4,6	81,6
<i>Taylor, 1982</i>	43,9	13,1	32,3	4,6	6,1	81,5
<i>Taylor et al., 2006</i>	-	13	-	-	6,0	82
<i>Warren, 2005</i>	43	10	39	3,0	3,8	87–88
<i>Галимов, 2004а</i>	43,4	13 + Fe в ядре	32	10,8 (сумма CaO + Al ₂ O ₃)		81,5
Геофизические модели						
<i>Lognonné et al., 2003</i>	53,5	13,3	21,9	4,9	6,4	74,6
<i>Khan et al., 2006, 2007</i>	45–48	10–13	31–37	3,3–4	4,5	83–84
<i>Kuskov, 1997</i>	49,9	10,8	27,5	4,9	6,9	82
<i>Kuskov, Kronrod, 1998</i>	48,5–50	10,4–11,7	28,5–29,6	4,3–4,8	5,9–6,3	82–83
Хондриты (Jarosewich, 1990; Додд, 1986)						
CI	34,2	36,8	24,5	2,1	2,4	54
CM2	38,6	29,5	26,5	2,5	2,9	62
CV3	37,3	29,4	26,9	2,9	3,5	64
H	49,4	13,9	31,4	2,4	2,9	80
L	47,9	17,4	29,8	2,2	2,7	75
LL	46,5	19,9	28,9	2,2	2,5	72

Примечание к табл. 2. * – Mg# – молярное отношение (Mg / (Mg + Fe)).

Земля. Для Земли составы (*Ringwood, 1979; McDonough, Sun, 1995*) основаны на модели пиrolита и по существу представляют собой состав только верхней мантии; состав Тейлора (*Taylor, 1982*), базирующийся на модели углистых хондритов, относится уже ко всей силикатной Земле.

Луна. В геохимических оценках валового состава Луны (*Ringwood, 1979; Taylor, 1982; Wänke, Dreibus, 1986; Jones, Delano, 1989; O'Neill, 1991*) используются хондритовые отношения Mg/Si, Mg/Al, которые не являются значимыми (*Taylor et al., 2006*). В работе (*Галимов, 2004а*) использованы теоретические кривые распределения элементов между твердой и газообразной фазами для многокомпонентной системы, отвечающей составу углистых хондритов CI, а состав Луны оценен посредством испарения хондритового расплава. В работе (*Morgan et al., 1978*) использована конденсационная модель. Модели (*Warren, 2005; Taylor et al., 2006*), основанные на анализе лунных метеоритов и корреляции между содержаниями Th, U и тугоплавких оксидов, приводят к противоречивым оценкам состава. Геофизические модели состава Луны (*Lognonné et al., 2003; Khan et al., 2007*) получены с помощью новых методов обработки массива сейсмической информации и использования метода Монте-Карло с учетом гравитационных данных. В наших работах (*Kuskov, 1997; Kuskov, Kronrod, 1998*) определение валового состава Луны основано на методе минимизации свободной энергии и совместной оптимизации гравитационных, сейсмических и термодинамических данных.

Валовые концентрации CaO (4–5 %) и Al₂O₃ (5,5–6,5 %) из геофизических моделей (табл. 2) соответствуют геохимическим моделям Луны, обогащенным тугоплавкими оксидами (*Morgan et al., 1978; Taylor, 1982; Taylor et al., 2006; Галимов, 1995, 2004а*), но противоречат хондритовым содержаниям (*Jarosewich, 1990; Додд, 1986*) и землеподобным моделям

Луны, имеющим пиrolитовые концентрации CaO и Al₂O₃ (*Ringwood, 1979; Wänke, Dreibus, 1986; Jones, Delano, 1989; O'Neill, 1991; Warren, 2005*). В геофизических моделях А. Хана с соавторами (*Khan et al., 2006, 2007*) результаты по составу представлены лишь в виде графиков, что затрудняет сравнение с оценками других исследователей; эти модели дают валовые

Таблица 3

Атомные элементные отношения*

Литературный источник	Mg /Si	Mg /Al	(Fe _{tot})/Si	Al/Si	Ca/Si	Ca/Al
Земля						
<i>Ringwood, 1979</i>	1,26	12,3	~1,2	0,103	0,075	0,72
<i>Taylor, 1982</i>	1,05	12	~1,2	0,087	0,062	0,71
<i>McDonough, Sun, 1995</i>	1,25	10,8	~1,2	0,116	0,085	0,73
Луна						
<i>Ringwood, 1979</i>	1,09	10,0	0,26	0,110	0,088	0,80
<i>Jones, Delano, 1989</i>	1,13	12,6	0,23	0,090	0,065	0,72
<i>O'Neill, 1991</i>	1,17	11,2	0,23	0,105	0,079	0,75
<i>Wänke, Dreibus, 1986</i>	1,06	9,0	0,24	0,118	0,089	0,75
<i>Taylor, 1982</i>	1,10	6,7	0,25	0,164	0,112	0,68
<i>Галимов, 2004а</i>	0,95	6,1	0,25	0,156	0,160	1,02
<i>Lognonné et al., 2003</i>	0,61	4,3	0,21	0,141	0,098	0,70
<i>Kuskov, Kronrod, 1998</i>	0,88	6,1	0,23	0,143	0,097	0,68
Хондриты (Jarosewich, 1990; Dodd, 1986)						
CI	1,08	12,8	0,90	0,083	0,066	0,79
CM	1,02	11,5	0,83	0,089	0,069	0,78
CV	1,08	9,7	0,785	0,110	0,083	0,76
H	0,95	13,7	0,81	0,069	0,052	0,75
L/LL	0,925	14,4	0,58	0,065	0,050	0,77
EH	0,74	15,1	1,00	0,049	0,051	1,03
EL	0,88	16,3	0,54	0,054	0,033	0,61

Примечание к табл. 3. Величина атомного отношения (Fe_{tot})/Si ~ 1,2 для Земли зависит от наличия или отсутствия кремния в ядре; в таблице приведено оцененное нами значение в пересчете на чисто железное ядро. Сопоставление показывает, что величины лунного отношения (Fe_{tot})/Si находятся в интервале 0,21–0,26 как для геохимических, так и для геофизических моделей Луны.

концентрации CaO (3,3–4 %) и Al₂O₃ (~4,5 %), промежуточные между земными пиролитовыми содержаниями и моделями Луны, обогащенными тугоплавкими оксидами. Выведенная нами модель состава Луны обеднена магнием и обогащена FeO, SiO₂, Al₂O₃ и CaO по сравнению с земными концентрациями (*Kuskov, 1997; Kuskov, Kronrod, 1998*).

Анализ данных табл. 2 и 3 позволяет сделать несколько замечаний о валовом составе силикатных порций Луны и Земли. Состав силикатной Земли (Bulk Silicate Earth) имеет атомное отношение Mg /Si ~ 1,25 (*McDonough, Sun, 1995*), которое выше величины Mg /Si для любого типа недифференцированных хондритов и Mg /Si ~ 0,9–1,1 для вещества Луны (табл. 3). Выведенное из геофизических ограничений лунное содержание FeO (10–13 %) хорошо согласуется со всеми геохимическими данными и превышает общепринятые оценки для пиролитовой мантии Земли (~8 %). Следовательно, можно полагать, что вещество Луны в ~1,5 раза больше обогащено закисным железом по сравнению с мантией Земли. Напротив, количество общего железа (Fe_{tot}) мало и составляет лишь 10–12 % от общей массы Луны (по сравнению с ~35 % в Земле). Эта оценка следует из распространенности FeO в мантии Луны (10–13 %) и массы железного или железо-сульфидного ядра из табл. 1.

Столь малое количество Fe_{tot} приводит к уникально малому значению важнейшего космохимического параметра – отношению содержания общего железа к кремнию – (Fe_{tot}/Si)_{мас} = 0,41–0,47, (Fe_{tot}/Si)_{ат} = 0,20–0,24 (табл. 3). Величина этого параметра для Луны кардинально отличается от всех тел Солнечной системы (рис. 4), что связано с исключительно малой массой ядра (2–4 %). Лунное отношение Fe/Si представляет собой одну из самых низких величин среди известных тел Солнечной системы – планет земной группы, спутников Юпитера, хондритов и ахондритов. В целом рис. 4 схематически иллюстрирует металл-силикатное фракционирование и общий тренд уменьшения значений отношения Fe_{tot}/Si с расстоянием от Солнца: от ~4,5 для Меркурия (*Urey, 1967*), до ~1,2 для Земли, ~0,7 для Марса и ~0,5 для спутников Юпитера.

Тенденция уменьшения отношений Fe/Si и Mg /Si находится в хорошем соответствии с идеей формирования Луны и Земли как двойной системы при коллапсе газопылевых частиц хондритового состава, т. е. Луна, как и Земля, могла образоваться из общего источника – первичного хондритового вещества, испытывавшего высокотемпературный нагрев (*Галимов, 2004а; Галимов и др., 2005*). Разрабатываемые в этих работах модели, базирующиеся на результатах численного

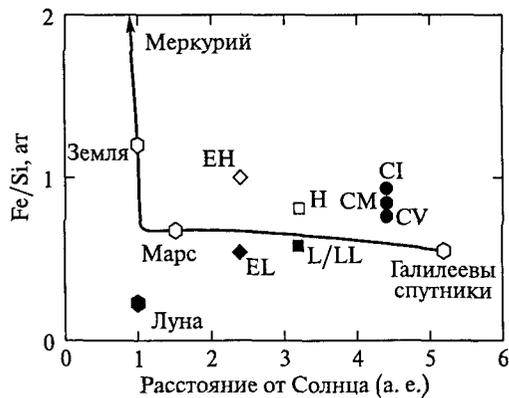


Рис. 4. Оценки атомного отношения (Fe_{tot}/Si) для планет земной группы, Луны, спутников Юпитера и хондритов. Положение хондритов в поясе астероидов показано условно. Величины отношений Fe_{tot}/Si для галилеевых спутников более чем вдвое превосходят таковые для Луны. Несмотря на то что размеры и плотности Луны и железокремнистых ядер галилеевых спутников близки, отношения Fe/Si указывают на принципиальные различия в механизмах формирования и геохимии спутников Земли и Юпитера

моделирования по распределению элементов в системе $SiO_2-TiO_2-Al_2O_3-FeO-MgO-CaO-Na_2O-K_2O-H_2O-C$ в твердой и газовой фазе при высоких температурах, позволяют объяснить обедненность Луны летучими элементами без изотопного фракционирования, обогащенность тугоплавкими оксидами и дефицит железа в лунном веществе.

Эта тенденция подтверждается независимыми данными из других источников — экспериментами по ударному взаимодействию «ударник — мишень» из горных пород (Яковлев и др., 1987, 1995) и оценками состава Луны, выведенными из сейсмических данных (Lognonné et al., 2003). По данным О. И. Яковлева с соавторами, существует тенденция обогащения состава паров-конденсатов SiO_2 и обеднения MgO . В работе (Lognonné et al., 2003) получены наиболее низкие значения отношений Mg/Si и Mg/Al . Лунная величина $MG\# 82-83$ хорошо согласуется со всеми значениями, найденными из геохимических и геофизических моделей (табл. 2), за исключением оценок Lognonné et al. (2003), но резко контрастирует с $MG\# 89$ для мантии Земли.

Сопоставление элементных отношений (табл. 3) позволяет привести аргументы *pro et contra* сходства или различия между веществом хондритов, Луны и Земли. Додд (Dodds, 1986) отмечает, что отношение литофильных элементов Al/Si , Ca/Si уменьшается от углистых (CI, CM, CV) к обыкновенным (H, L, LL) и далее к энстатитовым (EH, EL) хондритам. Отношения Ca/Al сохраняют почти постоянные значения для углистых и обыкновенных хондритов, Луны и Земли — различия составляют около 10%. В значениях отношений Mg/Si и Mg/Al при желании можно увидеть определенные черты сходства между геохимическими моделями Луны (Ringwood, 1979;

Jones, Delano, 1989; Wänke, Dreibus, 1986; O'Neill, 1991) и Земли и хондритами.

Напротив, лунные отношения $Mg/Al \sim 6$ из геохимических (Taylor et al., 2006; Галимов, 2004а) и геофизических моделей (Lognonné et al., 2003; Kuskov, Kronrod, 1998) заметно отличаются от земных и хондритовых отношений. Такое отношение Mg/Al в лунном веществе хорошо согласуется с динамической моделью формирования Луны из газо-пылевой туманности (Галимов, 2004а; Галимов и др., 2005), согласно которой в результате процессов испарения первичное вещество теряет летучие элементы (K, Na, Rb, Pb и др.), железо, частично кремний и магний, в то время как потеря труднолетучих оксидов (CaO , Al_2O_3 , TiO_2) не происходит.

5. Заключение и выводы

Система Земля–Луна занимает особое место среди тел Солнечной системы. Ее происхождение — одна из фундаментальных проблем естествознания, а проблема образования Луны играет особую роль в современных сценариях формирования крупных спутников. К сожалению, непосредственные данные, характеризующие внутреннее строение Луны, отсутствуют: геохимические и сейсмические модели противоречивы, нет данных о составе глубинных пород Луны, равно как отсутствуют и сейсмические определения в центральной области из-за сильного затухания упругих волн. Поэтому вопросы о размерах металлического ядра Луны и ее валовом составе до сих пор остаются предметом многочисленных дискуссий. Сравнительные оценки состава мантии Земли и ее спутника необходимы для более полного понимания общей проблемы происхождения системы Земля–Луна, если формирование Луны было каким-то образом связано с Землей. «Иначе все приобретает совершенно абстрактный характер», — отмечает А. П. Виноградов (Виноградов, 1975). Результаты работы позволяют сделать следующие основные выводы:

1. Валовый состав силикатной Луны (обедненность MgO , обогащенность SiO_2 и значительная обогащенность FeO , CaO и Al_2O_3) существенно отличается от вещества земной мантии в отношении концентраций петрогенных элементов. Содержание FeO (10–13%) хорошо согласуется со всеми геохимическими и геофизическими оценками и превышает общепринятые концентрации для пиrolитовой мантии Земли (~8%). Величина $MG\# 82-83$ для силикатной Луны резко контрастирует с $MG\# 89$ для Земли. Концентрации CaO , Al_2O_3 в силикатной Луне (кора + мантия) достигают 4,5–6%, что в 1,5–2 раза выше их распространенности в земной мантии и хондритах.

2. Модель внутреннего строения Луны, построенная на основе согласованной базы термодинамических данных и совместного обращения геофизических параметров, приводит к уверенному выводу о существовании ядра с массой около 2 % для железного и 3–4 % для железосульфидного Fe-FeS-ядра. Радиус лунного ядра может изменяться от 350–380 км для Fe-ядра до ~500 км для железосульфидного ядра. Размеры ядра зависят не только от его состава и плотности, но и от мощности коры и распределения плотности в мантии. Для лунного ядра, содержащего порядка 5–10 % серы, наиболее вероятный радиус составляет 450–480 км (~3 % от массы Луны). Исходя из этих значений и распространенности FeO в мантии (10–13 %), количество общего железа оценено на уровне 10–12 % от общей массы Луны.
3. Значение космохимического параметра – отношения суммарного железа к кремнию для Луны (кора + мантия + ядро) составляет $(Fe_{tot}/Si)_{ат} \sim 0,20–0,24$ или $(Fe_{tot}/Si)_{мас} \sim 0,4–0,5$, что представляет собой одну из наиболее низких величин среди всех известных тел Солнечной системы – планет земной группы, спутников, хондритов и ахондритов.

В заключение хотелось бы подчеркнуть, что для уточнения состава и внутреннего строения коры и мантии, установления более точных размеров и агрегатного состояния ядра необходимы новые космические эксперименты по измерению теплового потока, сейсмо- и электророндированию лунных недр, а также лабораторные эксперименты по фазовым соотношениям и сейсмическим свойствам пород при высоких *P-T* параметрах.

В начале XXI века Луна снова становится объектом пристального внимания со стороны ученых разных стран мира, что находит отражение в работах различных международных комиссий и симпозиумов, на которых обсуждаются дальнейшие перспективы космических исследований. Уже осуществлены новые запуски искусственных спутников Луны и планируются дальнейшие космические эксперименты в Японии (SELENE, ILOM (In situ Lunar Orientation Measurement)), Индии (Chandrayaan), Китае (CHANG'E), США (Lunar Reconnaissance Orbiter) и России (проект «Луна-Глоб»).

Для получения более достоверных данных запланирована американская экспедиция на Луну, предполагающая доставку грунта из ударной структуры Южный Полус – Бассейн Эйткен (South Pole Aitken Basin Sample Return Mission), сформировавшейся около 4 млрд лет назад, и российская экспедиция (проект «Луна-Глоб»), предполагающая исследование внутреннего строения Луны и анализ вещества в приполярном кратере. Состояние и перспективы исследования Луны изложены в работе (Галимов, 2004б), согласно которой определение размеров ядра является

одной из важнейших задач российского проекта «Луна-Глоб».

Эти проекты должны реализовать многие научные задачи: получение трехмерных изображений лунной поверхности, карты распространенности химических элементов, уточнение минералогического состава лунной коры, решение фундаментальных проблем небесной механики, селенодезии и геофизики Луны. Можно надеяться, что запланированные экспедиции существенно расширят наши представления по проблемам внутреннего строения Луны с помощью более точных определений гравитационного, электромагнитного, сейсмического и теплового полей и топографии обратной стороны, что должно привести к новым достижениям в области исследования Луны и сравнительной планетологии.

Литература

- Виноградов А. П. (1975) Дифференциация вещества Луны // Космохимия Луны и планет. М.: Наука, С. 5–28.
- Галимов Э. М. (1995) Проблема происхождения Луны // Основные направления геохимии. М.: Наука. С. 8–43.
- Галимов Э. М. (2004а) О происхождении вещества Луны // Геохимия. № 7. С. 691–706.
- Галимов Э. М. (2004б) Состояние и перспективы исследования Луны и планет // Вестн. РАН. Т. 74. С. 1059–1081.
- Галимов Э. М., Кривцов А. М., Забродин А. В. и др. (2005) Динамическая модель образования системы Земля–Луна // Геохимия. № 11. С. 1139–1150.
- Дэйл П., Паркин К., Дейли В. (1975) Лунная электропроводность, магнитная проницаемость и температура по данным магнитных экспериментов экспедиций «Аполлон» // Космохимия Луны и планет / Ред. А. П. Виноградов. М.: Наука. С. 5–28.
- Демидова С. И., Назаров М. А., Лоренц К. А. и др. (2007) Химический состав лунных метеоритов и вещества лунной коры // Петрология. Т. 15. С. 416–437.
- Додд Р. Т. (1986) Метеориты. М.: Мир. 384 с.
- Долгинов Ш. Ш., Ерошенко Е. Г., Жужгов Л. Н. и др. (1975) Магнетизм и электропроводность Луны по данным «Лунохода-2» // Космохимия Луны и планет. М.: Наука. С. 314–322.
- Кронрод В. А., Кусков О. Л. (1997) Определение химического состава, температуры и радиуса ядра Луны по геофизическим данным // Геохимия. № 2. С. 134–142.
- Кусков О. Л., Кронрод В. А. (1999) Луна: химический состав и внутреннее строение // Астроном. вестник. Т. 33. № 5. С. 437–446.
- Латем Г., Накамура И., Дорман Дж. и др. (1975) Результаты пассивного сейсмического эксперимента по программе «Аполлон» // Космохимия Луны и планет. М.: Наука. С. 299–310.
- Мохов А. В., Карташов П. М., Богатилов О. А. (2007) Луна под микроскопом. М.: Наука. 127 с.
- Ризванов Н. Г., Нефедьев Ю. А., Кибардина М. И. (2007) Исследования по селенодезии и динамике Луны в Казани // Астроном. вестн. Т. 41. С. 154–164.

- Юри Г. С., Макдональд Г. Дж. Ф. (1973) Возникновение и история Луны // Физика и астрономия Луны / Ред. З. Копал М.: Мир. С. 230–316.
- Яковлев О. И., Диков Ю. П., Герасимов М. В. (1995) Экспериментальное исследование ударного и импульсного испарения ультраосновного вещества // Геохимия. № 8. С. 1235–1248.
- Яковлев О. И., Маркова О. М., Манзон Б. М. (1987) Роль процессов испарения и диссипации в образовании Луны // Геохимия. № 4. С. 467–482.
- Barkin Y., Gusev A., Petrova N. (2006) The study of the spin-orbit and inner dynamics of the Moon: Lunar mission applications // Adv. Space Res. Vol. 37. P. 72–79.
- Gagnepain-Beyneix J., Lognonné P., Chenet H. et al. (2006) A seismic model of the lunar mantle and constraints on temperature and mineralogy // Phys. Earth Planet. Inter. Vol. 159. P. 140–166.
- Goins N. R., Dainty A. M., Toksoz M. N. (1981) Lunar seismology: The internal structure of the Moon // J. Geophys. Res. Vol. 86. P. 5061–5074.
- Gusev A., Kawano N., Petrova N. (2003) Gravitation investigations on the SELENE mission and the existence of a lunar core // Astron. Astrophys. Trans. Vol. 22. № 4–5. P. 579–584.
- Hiesinger H., Head J. W. (2006) New Views of Lunar Geoscience: An Introduction and Overview. New Views of the Moon // Rev. Mineral. Geochem. Vol. 60. P. 1–81.
- Hood L. L., Jones J. H. (1987) Geophysical constraints on lunar bulk composition and structure: A reassessment // J. Geophys. Res. Vol. 92E. P. 396–410.
- Hood L. L., Mitchell D. L., Lin R. P. et al. (1999) Initial Measurements of the Lunar Induced Magnetic Dipole Moment Using Lunar Prospector Magnetometer Data // Geophys. Res. Lett. Vol. 26. P. 2327–2330.
- Jarosewich E. (1990) Chemical analyses of meteorites: A compilation of stony and iron meteorite analyses // Meteoritics. Vol. 25. P. 323–337.
- Jones J. H., Delano J. W. (1989) A three component model for the bulk composition of the Moon // Geochim. Cosmochim. Acta. Vol. 53. P. 513–527.
- Khan A., Connolly J. A. D., Maclennan J., Mosegaard K. (2007) Joint inversion of seismic and gravity data for lunar composition and thermal state // Geophys. J. Int. Vol. 168. P. 243–258.
- Khan A., Maclennan J., Taylor S. R., Connolly J. A. D. (2006) Are the Earth and the Moon compositionally alike? Inferences on lunar composition and implications for lunar origin and evolution from geophysical modeling // J. Geophys. Res. Vol. 111. E05005, doi: 10.1029/2005JE002608.
- Khan A., Mosegaard K., Rasmussen K. L. (2000) A new seismic velocity model for the Moon from a Monte Carlo inversion of the Apollo lunar seismic data // Geophys. Res. Lett. Vol. 27. P. 1591–1594.
- Konopliv A. S., Binder A. B., Hood L. L. et al. (1998) Improved gravity field of the Moon from Lunar Prospector // Science. Vol. 281. P. 1476–1480.
- Kuskov O. L. (1997) Constitution of the Moon: 4. Composition of the mantle from seismic data // Phys. Earth Planet. Inter. Vol. 102. P. 239–257.
- Kuskov O. L., Kronrod V. A. (1998) Constitution of the Moon: 5. Constraints on composition, density, temperature, and radius of a core // Phys. Earth Planet. Inter. Vol. 107. P. 285–306.
- Kuskov O. L., Kronrod V. A. (2000) Resemblance and difference between constitution of the Moon and Io // Planet. Space Sci. Vol. 48. P. 717–726.
- Kuskov O. L., Kronrod V. A. (2001) Core sizes and internal structure of the Earth's and Jupiter's satellites // Icarus. Vol. 151. P. 204–227.
- Kuskov O. L., Kronrod V. A., Hood L. L. (2002) Geochemical constraints on the seismic properties of the lunar mantle // Phys. Earth Planet. Inter. Vol. 134. P. 175–189.
- Lodders K., Fegley B. (1997) An oxygen isotope model for the composition of Mars // Icarus. Vol. 126. P. 373–394.
- Lognonné P. (2005) Planetary seismology // Annu. Rev. Earth Planet. Sci. Vol. 33. P. 571–604.
- Lognonné P., Gagnepain-Beyneix J., Chenet H. (2003) A new seismic model of the Moon: implications for structure, thermal evolution and formation of the Moon // Earth Planet. Sci. Lett. Vol. 211. P. 27–44.
- McDonough W. F., Sun S.-s. (1995) The composition of the Earth // Chem. Geol. Vol. 120. P. 223–253.
- Morgan J. W., Hertogen J., Anders E. (1978) The Moon: composition determined by nebula processes // Moon Planets. Vol. 18. P. 465–478.
- Nakamura Y. (1983) Seismic velocity structure of the lunar mantle // J. Geophys. Res. Vol. 88. P. 677–686.
- O'Neill H. St. C. (1991) The origin of the Moon and the early history of the Earth – A chemical model. Part 1: The Moon // Geochim. Cosmochim. Acta. Vol. 55. P. 1135–1157.
- Ringwood A. E. (1979) Origin of the Earth and Moon. New York: Springer. 295 p.
- Stevenson D. J. (1987) Origin of the Moon – The collision hypothesis // Annu. Rev. Earth Planet. Sci. P. 271–315.
- Taylor S. R. (1982) Planetary Science: A Lunar Perspective. Houston, TX: LPI. 481 p.
- Taylor S. R., Taylor G. J., Taylor L. A. (2006) The Moon: A Taylor perspective // Geochim. Cosmochim. Acta. Vol. 70. P. 5904–5918.
- Urey H. (1967) The abundance of the elements with special reference to the problem of the iron abundance // Quart. J. Roy. Astron. Soc. London. Vol. 8. P. 23–47.
- Warren P. H. (2005) «New» lunar meteorites: implications for composition of the global lunar surface, lunar crust, and the bulk Moon // Meteorit. Planet. Sci. Vol. 40. P. 477–506.
- Wänke H., Dreibus G. (1986) Geochemical evidence for the formation of the Moon by impact-induced fission of the proto-earth // Origin of the Moon / Eds. Hartmann W. K. et al. Houston: LPI. P. 649–672.
- Wieczorek M. A., Jolliff B. L., Khan A. et al. (2006) The constitution and structure of the lunar interior // New Views of the Moon, Rev. Mineral. Geochem. Vol. 60. P. 221–364.
- Williams J. G., Boggs D. H., Yoder C. F., Ratcliff J. T., Dickey J. O. (2001) Lunar rotational dissipation in solid body and molten core // J. Geophys. Res. Vol. 106. P. 27933–27968.

РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМОВ РАСЧЕТА СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЙ ДИНАМИКИ ГРАВИТИРУЮЩИХ ЧАСТИЦ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СИСТЕМЫ ЗЕМЛЯ–ЛУНА В РЕЗУЛЬТАТЕ ГРАВИТАЦИОННОГО КОЛЛАПСА ПЫЛЕВОГО ОБЛАКА

А. А. Ле-Захаров, А. М. Кривцов

Институт проблем машиноведения РАН
lezah@mail.ru, krivtsov@nm.ru

Данная работа является частью проекта по разработке альтернативной гипотезы формирования системы Земля–Луна. В настоящее время наиболее распространенной является гипотеза мегаимпакта (Hartmann, Davis, 1975; Cameron, Ward, 1976; Canup, 2004), однако она во многом расходится с геохимическими данными о составе планет (Галимов, 1995; Galimov, 2004). Новая модель, свободная от ряда трудностей гипотезы мегаимпакта, предполагает образование Земли–Луны в результате ротационного коллапса пылевого облака (Галимов и др., 2005). В работе рассмотрены различные аспекты моделирования процессов в гравитирующих системах методом динамики частиц. Разработан алгоритм приближенного расчета сил, основанный на классическом алгоритме Барнса–Хата (Barnes, Hut, 1986). Его отличием является модифицированный метод вычислений, эффективно работающий как для близкодействующих, так и далекодействующих сил, а также позволяющий проводить расчеты для существенно неравномерного распределения частиц без уменьшения производительности.

1. Введение

Метод динамики частиц – один из хорошо известных методов компьютерного моделирования (Hockney, Eastwood, 1981). С вычислительной точки зрения он представляет собой расчет траекторий движения большого числа взаимодействующих между собой частиц. В простейшем случае, когда частицы представлены материальными точками, данная задача имеет название задачи N тел. Для $N = 2$ ее аналитические решения были получены еще Ньютоном. Для трех тел и более аналитического решения в общем случае не существует. Следует также отметить, что под задачей N тел обычно понимается задача, в которой взаимодействие ограничивается гравитационным притяжением по закону всемирного тяготения. В данной же статье речь идет о столкновительной динамике частиц, что еще более усложняет проблему.

Таким образом, численное моделирование является единственным инструментом решения данной задачи. Но для расчета траекторий движения частиц необходимо вычислять действующие в системе силы. Их прямое вычисление приводит к сложности $O(N^2)$ на каждом шаге интегрирования. Это допус-

тимо для большинства задач небесной механики, где количество тел обычно не слишком велико. Но если речь идет о методе частиц, то это накладывает сильные ограничения на область его применения.

Однако существует ряд альтернативных алгоритмов вычисления сил взаимодействия, позволяющих решить данную проблему. В данной статье речь пойдет о модификации алгоритма Барнса–Хата (Barnes, Hut, 1986), основанного на объединении частиц в древовидную структуру по их геометрическому расположению. Выбор алгоритма именно из класса иерархических методов обусловлен тем, что сеточные методы и метод самосогласованного поля в классическом варианте принципиально не подходят для моделирования столкновительной динамики частиц. А все их модификации, позволяющие учитывать близкодействующие силы между частицами, лишают эти методы главного преимущества – скорости вычислений.

2. Модель протопланетного облака системы Земля–Луна

Хотя описываемые в этой статье алгоритмы подходят для широкой области применения, их разработка велась для конкретной физической модели – для модели протопланетного облака системы Земля–Луна. Гипотеза мегаимпакта (Hartmann, Davis, 1975; Cameron, Ward, 1976; Canup, 2004), принимаемая в качестве основной в западной литературе, встречает

Авторы благодарны Э. М. Галимову за постановку задачи, внимание к работе и ценные замечания. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 08-01-00865-а) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 18 «Проблемы зарождения биосферы Земли и ее эволюции».

серьезные трудности в объяснении ряда геохимических особенностей строения Земли и Луны (Галимов, 1995; Galimov, 2004). В связи с этим было выдвинуто новое предположение о совместном формировании Земли и Луны в результате гравитационного коллапса пылевого облака (Галимов, 1995), позднее была разработана модель, подтвердившая реализуемость данного сценария с точки зрения космической механики (Галимов и др., 2005). Данная статья является продолжением работы (Галимов и др., 2005), однако она посвящена в большей мере аспектам компьютерного моделирования, здесь будут представлены материалы касательно построения вычислительной модели, разработки алгоритмов моделирования, проведения численных экспериментов, получения и обработки результатов; изучению влияния различных параметров на процесс эволюции облака. В данной статье мы опускаем многие детали новой гипотезы, связанные с вопросами геохимии, полная постановка задачи описана в работе (Галимов и др., 2005). Отметим, однако, что новая гипотеза свободна от ряда трудностей гипотезы мегаимпакта, в частности, она объясняет данные об изотопном составе Земли и Луны.

Особенностью модели с вычислительной точки зрения является то, что она предполагает формирование конденсированных тел – зародышей планет в результате сжатия газопылевого облака и вытеснения летучих компонент. Полагается, что в начальный момент времени облако уравновешено балансом гравитационных и центробежных сил. Кроме того, помимо гравитационного взаимодействия в системе присутствует газодинамическая компонента. Предполагается, что силы взаимодействия частиц с газовой средой, а также отталкивания, возникающие при интенсивном испарении вещества с поверхности частиц, описываются соответствующими слагаемыми, введенными в закон взаимодействия частиц (Галимов и др., 2005). Таким образом, возникла необходимость принятия в расчет сил диссипации и отталкивания частиц, возникающих при их сближении. Отметим, что бесстолкновительная модель, в которой учитывается только гравитационное взаимодействие, позволяет определить лишь образование зон повышенной плотности вещества, однако она не может описать образование конденсированных тел, таких как зародыши Земли и Луны.

Предлагаемая модель протопланетного облака представляет собой N взаимодействующих друг с другом частиц. Сила взаимодействия между двумя частицами определяется следующей формулой (Галимов и др., 2005):

$$f(r, \dot{r}) = \gamma \frac{m^2}{a^2} \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{13} \left(1 - \beta \frac{\dot{r}}{r} \right) - \left(\frac{a}{r} \right)^2 \right]. \quad (1)$$

Здесь γ – коэффициент, характеризующий гравитационное взаимодействие, ослабленное газоди-

намическим отталкиванием, возникающим при испарении частиц; a – диаметр частицы. Слагаемое, пропорциональное r^{-13} , описывает отталкивание, возникающее при столкновениях частиц; показатель степени 13 соответствует экспериментальным данным по сжатию твердых тел (Глушак и др., 1992). Размерный коэффициент β в формуле (1) характеризует потери энергии при столкновениях. Вместо него удобнее использовать безразмерное соотношение β/β_* . Здесь β_* – то значение коэффициента β , при котором колебательное движение в системе из двух частиц, взаимодействующих по закону (1), переходит в неколебательное:

$$\beta_* = 2\sqrt{11} \sqrt{\frac{a^3}{\gamma m}}. \quad (2)$$

2.1. Начальные условия

В начальный момент модельного времени частицы облака получают случайные координаты внутри эллипсоида вращения, задаваемого уравнением (3):

$$\frac{x^2 + y^2}{R_0^2} + \frac{z^2}{h_0^2} = 1, \quad (3)$$

где x, y, z – оси декартовой системы координат, R_0 – длина двух больших полуосей, h_0 – длина малой полуоси эллипсоида. Вращение облака происходит вокруг оси z . Геометрические размеры эллипсоида вычисляются по заданной плотности частиц в облаке, количеству частиц и соотношению его полуосей. Последний параметр задается в виде отношения $\varepsilon_{hr} = h_0/R_0$. Плотность частиц в облаке задается через среднее расстояние между ближайшими частицами d_0 . Таким образом, начальное распределение координат определяется тремя параметрами: d_0 , N и ε_{hr} . R_0 и h_0 могут быть выражены через них из формулы объема эллипсоида:

$$V = \frac{4}{3} \pi R_0^2 h_0 = N d_0^3, \quad (4)$$

$$R_0 = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} N \frac{1}{\varepsilon_{hr}} \left(\frac{d_0}{a} \right)} a, \quad h_0 = \varepsilon_{hr} \left(\frac{d_0}{a} \right) a. \quad (5)$$

Начальные скорости частиц складываются из регулярной и хаотической компоненты. Регулярная скорость частиц учитывает начальное вращение облака как целого с угловой скоростью ω_0 и имеет вид $\omega_0 \times \mathbf{r}$, где \mathbf{r} – вектор положения частицы. Хаотические составляющие скоростей частиц имеют равномерное случайное распределение внутри эллип-

соида вращения в пространстве скоростей, который задается величиной двух своих равных полуосей, лежащих в плоскости вращения, v_{rand} , и отношением третьей полуоси к одной из двух оставшихся, ε_{vz} . Таким образом, начальные скорости частиц задаются параметрами ω_0 , v_{rand} , ε_{vz} . Величины d_0 , ω_0 , v_{rand} являются размерными и измеряются относительно масштабных параметров a , ω_s и $v_s = \omega_s R_0$ соответственно. Здесь a – равновесное расстояние между парой частиц при учете только локальных сил, которое фигурирует в выражении для сил взаимодействия (1). Величина ω_s называется угловой скоростью твердотельного вращения и задается соотношением

$$\omega_s = \sqrt{\frac{3\pi \gamma M}{4 R_0^3}}, \quad M = Nm, \quad (6)$$

где M – суммарная масса системы. Для бесконечно тонкого диска ($h_0 \ll R_0$), частицы в котором распределены согласно закону

$$\zeta(r) = \frac{3}{2} \bar{\zeta} \sqrt{1 - (r/R_0)^2}, \quad (7)$$

где $\zeta(r)$ – погонная плотность (масса, приходящаяся на единицу площади), $\bar{\zeta}$ – средняя погонная плотность диска, R_0 – радиус диска; при угловой скорости вращения ω_s гравитационные силы в системе полностью компенсируются центробежными, и диск может вращаться как твердое целое вокруг своего центра (Поляченко, Фридман, 1976) – совершать твердотельное вращение. В трехмерном случае полной компенсации сил нет, но ω_s все равно удобно использовать как масштаб угловой скорости вращения эллипсоида.

3. Классический алгоритм Барнса–Хата

Иерархические методы наиболее неприхотливы к различным особенностям физической модели, в частности к скачкам в распределении частиц. На доступных на сегодняшний день аппаратных ресурсах они позволяют проводить расчеты для систем с числом частиц порядка 10^6 , а иногда и 10^7 , в зависимости от конкретной задачи. Существует, собственно, всего два классических иерархических алгоритма – быстрый мультипольный метод и алгоритм Барнса–Хата. Все остальные в той или иной степени являются их модификациями и комбинациями с другими методами расчета сил.

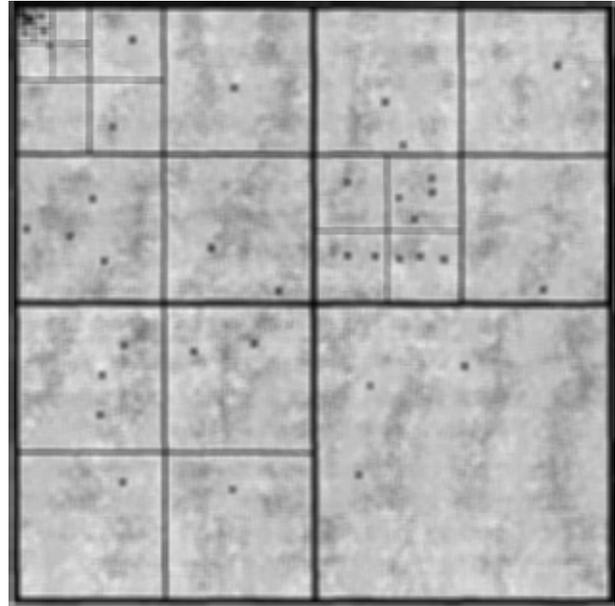


Рис. 1. Пример иерархического разбиения пространства на ячейки для двумерного случая

Оба алгоритма основаны на разложении в ряды Тейлора потенциалов групп частиц относительно центра масс. Несколько членов такого ряда позволяют быстро получить приближенное значение потенциала от соответствующей группы, что, в свою очередь, дает возможность построить быстрый алгоритм для вычисления сил. Подобная аппроксимация в литературе обычно называется мультипольной. Все отличие метода Барнса–Хата от быстрого мультипольного метода состоит в том, что в первом случае мультипольная аппроксимация используется для вычисления потенциала в местоположении отдельно взятой частицы, а во втором – для получения компактного выражения для вычисления потенциала в некоторой области пространства.

Если разбить алгоритм на этапы, то получится следующее:

1. Объединение частиц в древовидную структуру данных с учетом близости их расположения друг к другу. Существуют реализации с построением дерева путем объединения групп частиц (ближайшие частицы объединяются в пары, образуя узлы, затем пары также объединяются между собой и т. д.). Однако обычно это делается просто путем иерархического разбиения пространства на кубические ячейки. Для двумерного случая пример такого разбиения показан на рис. 1. Ячейки в нем соответствуют узлам дерева, частицы в них – листьям.
2. Для подсчета результирующей силы, действующей на какую-либо произвольно взятую частицу, совершается обход дерева от корня. При достижении очередного узла дальнейший расчет проходит по следующей схеме:

- а) если узел терминальный, то к результату просто добавляется сила, действующая со стороны этого узла;
- б) если узел не терминальный, то для потенциала, создаваемого частицами данного узла, может быть вычислена аппроксимация. Происходит проверка того, будет ли эта аппроксимация достаточно точной.
 - если да, то аппроксимация вычисляется, и на этом обход данной ветки дерева завершается;
 - если нет, то пункт 2 рекурсивно повторяется для всех дочерних узлов.

Остановимся подробнее на пункте 2 б алгоритма. Потенциал, создаваемый группой частиц (потомков узла), можно разложить в ряд по степеням $1/r$ с коэффициентами, зависящими от θ и ϕ , где r , θ и ϕ – сферические координаты относительно центра масс узла. Чтобы получить приближенное выражение потенциала, достаточно взять несколько членов ряда, обычно берется от одного до восьми. Самыми распространенными являются методы, ограничивающиеся нулевым порядком аппроксимации, т. е. учитывающие только первый член разложения. В этом случае получается поле точечного потенциала от центра масс узла.

Перед тем как вычислить силу, действующую на частицу, с помощью такой аппроксимации, происходит проверка, будет ли такое приближение достаточно точным. Алгоритм опирается на тот факт, что коэффициенты мультипольного разложения для каждого узла дерева могут быть вычислены из коэффициентов его дочерних узлов. Это дает возможность производить их пересчет за один проход по дереву снизу вверх за линейное время.

Критерий принятия решения в пункте 2 б в литературе обычно называется критерием допустимости (Multipole Acceptance Criteria (MAC)). Часто MAC описывается при помощи величины θ – так называемого угла раскрытия. В физическом смысле θ – это максимальный угол, под которым должна быть видна ячейка из местоположения частицы, для которой вычисляется сила, чтобы была использована мультипольная аппроксимация. Наиболее распространенными являются следующие три типа MAC:

1. **Barnes–Hut (BH) MAC:** $s/r < \theta$, где r – расстояние от частицы до центра масс ячейки, s – размер ячейки.
2. **Min-distance (MD) MAC:** $s/r < \theta$, где r – расстояние от частицы до границы ячейки, s – размер ячейки.
3. **Вmax MAC:** $b_{\max}/r < \theta$, где b_{\max} – максимальное расстояние от центра масс ячейки до ее границы, r – расстояние от частицы до центра масс ячейки.

Если условие MAC выполняется, то мультипольная аппроксимация в данном случае считается допустимой. Подробный анализ всех трех перечисленных критериев дан в статье Дж. К. Салмона и М. С. Уоррена (*Salmon, Warren, 1994*). Авторы показали, что использование критерия MD MAC дает преимущество перед остальными критериями по величине максимально возможной относительной ошибки в вычислении ускорения конкретно взятой частицы.

Салмон и Уоррен были первыми, кто попробовал строго рассчитать априорную погрешность, вносимую мультипольным разложением при использовании разных критериев. Оказалось, для чисто эмпирического критерия Барнса–Хата относительная ошибка в расчете приближенной силы может достигать единицы, если $\theta > 1/\sqrt{3} \approx 0,577$. При этом обычно используется $0,7 < \theta < 1$. В двумерном случае $1/\sqrt{3}$ в первом неравенстве заменяется на $1/\sqrt{2} \approx 0,707$. Кроме того, Салмон и Уоррен смогли привести пример, вполне возможный на практике, когда реализуется почти 100%-я относительная ошибка в расчете сил по методу ВН при плохих θ .

До Сальмона и Уоррена Хернквист получил апостериорные оценки погрешности для метода Барнса–Хата, сравнивая результаты расчетов с результатами, полученными путем точного вычисления сил (*Hernquist, 1987*). Им были получены гауссовы распределения погрешности по частицам. Среднеквадратичная относительная погрешность при этом не превышала 1–2 % (в зависимости от расчетных параметров).

4. Структуры данных

Основными критериями, определяющими общую производительность модуля расчета сил, при использовании алгоритма Барнса–Хата являются:

- 1) скорость построения;
- 2) используемый размер памяти;
- 3) скорость обхода;
- 4) адаптированность к неравномерному распределению частиц.

Необходимо соблюдать равновесие между этими четырьмя свойствами. Сильный перекоп в какую-либо сторону скорее всего негативно скажется на общем быстродействии.

В этой статье описывается реализация алгоритма, основанная на иерархическом разбиении пространства. Поэтому двумя ключевыми понятиями здесь являются частица и ячейка. Частица представлена своими координатами и скоростью. Ячейка пространства определяется соответствующим ей уровнем в иерархии разбиения и тремя целочисленными координатами (порядковыми номерами вдоль трех осей пространства). Как ячейке, так и частице соответст-

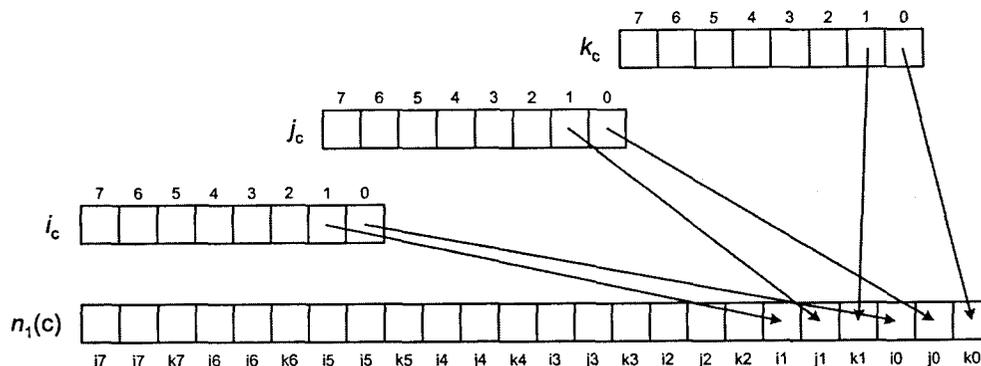


Рис. 3. Вычисление номера ячейки для двумерного случая

вуют некоторые дополнительные данные, необходимые для работы численной схемы (например, координаты центра масс и коэффициенты мультипольного разложения). В зависимости от реализации ячейка может также хранить набор находящихся в ней частиц и ссылки на свои дочерние ячейки.

В данной реализации алгоритма используется фиксированное число уровней иерархии. Это означает, что существует некоторый максимальный – базовый – уровень иерархии, и в тех областях пространства, где присутствует хотя бы одна частица, дробление происходит вплоть до этого базового уровня. Это дает возможность на этапе построения дерева одним проходом по частицам распределять их по базовому уровню, а затем уже надстраивать над этим уровнем остальную часть дерева.

Обход дерева можно существенно ускорить, если хранить списки частиц в ячейках не только на базовом уровне, а во всем дереве. Но если это сделать напрямую, то списки будут дублировать друг друга. Ведь очевидно, что родительская ячейка содержит в себе совокупность частиц, находящихся внутри ее дочерних ячеек. Сама собой напрашивается идея отсортировать единый список частиц таким образом, чтобы для любой ячейки любого уровня все принадлежащие ей частицы лежали бы в этом списке последовательно друг за другом.

Так как распределение частиц первоначально происходит по базовому уровню, то необходимо соответствующим образом отсортировать и ячейки. Если сделать это не только на базовом уровне, но и на всех остальных, то получится следующее. Для любой произвольной ячейки ее восемь дочерних ячеек будут находиться в памяти вместе, т. е. последовательно друг за другом. Точно так же будут храниться их дочерние ячейки и т. д. Соответствующая нумерация ячеек для двумерного случая продемонстрирована на рис. 2.

На первый взгляд процедура вычисления такого номера ячейки из ее целочисленных координат и обратно слишком трудоемка для того, чтобы этот метод нумерации использовался на практике. Однако оказывается, что она представляет собой просто набор битовых операций. На рис. 3 изображен способ

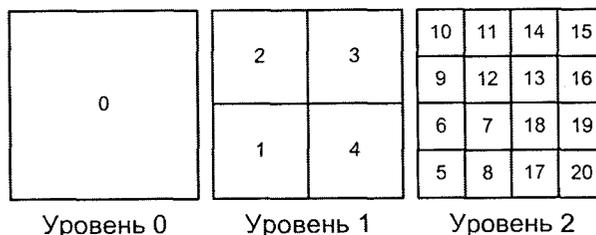


Рис. 2. Пример нумерации ячеек для двумерного случая

получения номера $n_l(c)$ в пределах уровня l ячейки c с координатами i, j, k . Таким образом, битовое представление $n_l(c)$ образуется, если последовательно брать по одному биту от каждой координаты ячейки. После этого глобальный номер ячейки вычисляется по формуле

$$n(c) = \sum_{s < l} m_s + n_l(c), \tag{8}$$

где m_s – количество ячеек на уровне s .

Опишем процесс построения дерева. На этапе инициализации определяется число уровней иерархии и строятся вспомогательные структуры данных, но само дерево перестраивается при каждом расчете сил. Оно строится снизу вверх – от листьев к корню. Частицы распределяются по ячейкам самого нижнего (базового) уровня иерархии. После этого набор частиц сортируется вышеописанным способом. Далее происходит построение верхней части дерева, при этом пустые ячейки игнорируются. С каждой ячейкой ассоциируется свой набор принадлежащих ей частиц, который, по сути, является лишь частью общего списка.

Оригинальный метод хранения данных в памяти имеет ряд неоспоримых преимуществ. Кратко перечислим их еще раз:

- простой в реализации метод распределения частиц по дереву;
- быстрый доступ к частицам любой ячейки: для каждой ячейки достаточно хранить номер ее первой частицы и их количество;

- быстрый доступ к потомкам любой ячейки: потомки одного уровня для любой ячейки располагаются в памяти последовательно, что оптимизирует работу кэш-памяти и ускоряет некоторые операции при распараллеливании (см. раздел 6);
- экономия памяти: дочерние ячейки для любой ячейки хранятся группой из 8 штук, поэтому в узле достаточно хранить ссылку лишь на первого потомка;
- возможность быстрого обхода всего дерева сверху вниз или снизу вверх простым проходом по массиву ячеек.

5. Обход дерева

В классическом алгоритме Барнса–Хата для каждой частицы отдельно вычисляется действующая на нее сила. При этом происходит обход дерева, начиная от корня. В каждом узле применяется критерий допустимости (МАС). Для двух находящихся близко друг к другу частиц порядок обхода дерева практически совпадает. В быстром мультипольном методе потенциал от группы частиц аппроксимируется сразу для некоторой области пространства. Однако это требует дополнительной операции «распределения» потенциала с ячеек на частицы после обхода дерева.

В вышеописанной модели протопланетного облака системы Земля–Луна на некотором этапе расчета происходит образование устойчивых скоплений (кластеров) частиц. Эти кластеры содержат до 80 % общей массы системы, и плотность в них на порядок превышает среднюю плотность конфигурации. Как выяснилось в ходе проведения численных экспериментов, проводить расчет для таких систем с помощью классического алгоритма Барнса–Хата неэффективно. Частицы кластера находятся слишком близко друг к другу. Из-за этого при вычислении силы для таких частиц обход дерева производится достаточно «глубоко» и занимает много времени. Та часть дерева, где располагается кластер, просматривается вплоть до самого нижнего уровня, и это повторяется столько раз, сколько частиц содержится в кластере.

Быстрый мультипольный метод в некотором роде избавлен от этой проблемы, однако практика его применения показывает, что этот алгоритм эффективен при большом числе частиц, пока недоступном для расчетов на современных вычислительных системах (Capuzzo-Dolcetta, Miocchi, 1997). Кроме того, используемая физическая модель из-за наличия близкодествующей компоненты в законе взаимодействия и из-за существенно неравномерного распределения частиц еще более ограничивает количество частиц в моделируемых конфигурациях.

Можно некоторым образом комбинировать идеи двух алгоритмов, если применять критерий допус-

тимости сразу для групп частиц. Лежащие рядом друг с другом частицы будут «протаскиваться» по дереву ячеек вместе, разделяясь лишь на самых нижних уровнях иерархии. Это сократит количество операций применения МАС и раскрытия ячеек.

Предположим, что мы хотим вычислить не силу, действующую на каждую частицу в отдельности, а хотим вычислить сразу все силы в системе. Так как вся расчетная область представлена одной ячейкой – корнем дерева, то можно представить, что мы хотим рассчитать влияние этой ячейки на саму себя. Преобразуем критерий допустимости. На входе он будет получать две ячейки, первая из которых *запрашивающая*, а вторая – *запрашиваемая*. Результат МАС говорит о том, могло ли произойти раскрытие запрашиваемой ячейки при вычислении сил для частиц, находящихся в запрашивающей, по классическому алгоритму Барнса–Хата. Используя этот критерий, можно организовать такой обход дерева, при котором все время будет анализироваться пара ячеек, а не частица и ячейка, как в методе Барнса–Хата:

1. Обход дерева начинается с пары «корень–корень».
2. В каждом узле применяется критерий допустимости:
 - а) если мультипольное приближение возможно, то для каждой из частиц левой ячейки вычисляется аппроксимация силы от частиц правой ячейки;
 - б) если нет, то проверяется, не являются ли обе ячейки базовыми:
 - если обе базовые, то происходит прямое вычисление сил взаимодействия между частицами в ячейках;
 - в противном случае раскрывается бóльшая из ячеек и пункт 2 рекурсивно повторяется для всех пар ячеек, получившихся в результате раскрытия.

Для того чтобы исключить раскрытие ячеек, содержащих малое число частиц, в параметры алгоритма была добавлена специальная *константа балансировки* – минимальное число частиц, при котором ячейка может быть раскрыта. В пункте 2 б алгоритма кроме проверки ячеек на терминальность добавляется еще и проверка на число частиц.

6. Схема распараллеливания

Существуют две идеи распараллеливания: 1) распределять между процессами частицы, 2) распределять между процессами расчетную область. В данной работе за основу была взята вторая идея. Дело в том, что силы между лежащими близко частицами вычисляются напрямую. Для частиц, находящихся чуть

дальше, используется довольно точная аппроксимация (берутся ячейки малого размера). И с увеличением расстояния между частицами размер используемых для аппроксимации ячеек увеличивается. То есть для расчета силы, действующей на частицу, требуется подробная информация вблизи и менее подробная вдали от нее. Следовательно, если все частицы каждого процесса будут находиться рядом друг с другом, то нужно будет пересылать между процессами гораздо меньше информации (рис. 4).

Рассмотрим подробнее, как взаимодействуют процессы при параллельных вычислениях. На стадии инициализации процесс с нулевым рангом распределяет расчетную область путем перебора всех ячеек субдоменного уровня в порядке убывания количества частиц. При этом очередная ячейка отдается наименее загруженному процессу.

При небольшом числе частиц, приходящихся на один процессор, вполне может возникнуть ситуация, когда один из процессов получит часть расчетной области со слишком большим числом частиц. Расчет сил в нем будет происходить медленнее, и остальные процессы будут ждать его, при этом общая эффективность расчетов будет снижаться. В существующей реализации алгоритма эта проблема решается путем простого увеличения субдоменного уровня. На данном этапе этого оказалось достаточно. Однако в дальнейшем планируется разработать некий адаптационный метод разбивки. Для справки можно добавить, что при расчете конфигурации из одного миллиона частиц на 64-х процессорах в качестве субдоменного был взят уровень, содержащий $2^{18} \approx 260\,000$ ячеек.

Субдоменные ячейки, полученные процессом при раздате, могут быть объединены в более крупные. После этой процедуры расчетная область для каждого процесса представляется списком непересекающихся ячеек различного уровня, назовем их *квазисубдоменными*. Алгоритм расчета сил практически не претерпевает изменений. Единственное отличие заключается в том, что обход дерева начинается не с пары «корень–корень», а со списка пар «квазисубдоменная ячейка – корень».

При расчете сил может понадобиться информация о ячейках, принадлежащих другим процессам. Чтобы понять, какая же информация необходима, производится перебор всех квазисубдоменных ячеек. С помощью применения МАС к квазисубдоменным в качестве запрашиваемых и всем нелокальным ячейкам в качестве запрашиваемых можно определить списки запросов к другим процессам. Чтобы не делать такой полный перебор, стоит производить обход нелокальных ячеек по уровням сверху вниз, отбрасывая вместе с ненужными ячейками все поддерево.

Один шаг интегрирования происходит следующим образом. После построения дерева пересчитываются мультипольные коэффициенты в локальной для данного процесса части дерева. Затем рассыла-

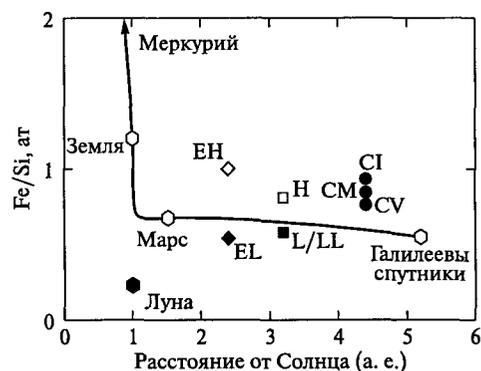


Рис. 4. Пересылка данных при параллельных вычислениях

ется информация, необходимая для того, чтобы в каждом процессе могли быть вычислены коэффициенты в общей части (той части, которая объединяет локальные поддеревья). И только после их вычисления рассчитываются силы (отдельно для частиц в расчетной области и для вылетевших частиц). От величины сил зависит выбор временного шага, с учетом которого происходит пересчет координат и скоростей частиц. Когда координаты частиц обновлены, то частицы перераспределяются между процессами, и на этом шаг завершается.

7. Сравнительный анализ производительности

Объективно сравнить производительность различных реализаций метода Барнса–Хата достаточно сложно. Опубликованные данные по замерам быстродействия зачастую не полны. Скорость вычислений во многом зависит от параметров расчета, влияющих на точность вычислений. Кроме того, разработки проводились на различных аппаратных платформах, а полные данные об их производительности иногда найти просто невозможно. Также очень важную роль играет «неравномерность» распределения частиц в пространстве. Как правило, в начальный момент времени они распределены равномерно либо по какому-то слабо меняющемуся закону. Конечная же конфигурация может быть обусловлена целым рядом факторов, и до начала расчета ее обычно невозможно предсказать.

В табл. 1 приведены результаты тестов для некоторых известных реализаций алгоритма Барнса–Хата. Первое место по производительности занимает проект GRAPE. Столь успешные результаты были получены его участниками благодаря построению специализированных вычислительных систем для расчета гравитационных сил. Второе место в таблице разделяют данный проект и проект Яхаги. На «физическом» распределении в обеих реализациях на 16 процессорах затрачивается 10 секунд для расчета миллионной конфигурации. Процессоры, установ-

Таблица 1

Данные по производительности для некоторых наиболее общеизвестных реализаций алгоритма Барнса–Хата в сравнении с текущим проектом. N – число частиц, t_s – время, затрачиваемое на один шаг интегрирования, P – число процессоров, K_p – эффективность распараллеливания, $t_p = t_s P / N$ – отношение суммарного процессорного времени на шаг к числу частиц в системе, $N_p = N / P$ – число частиц, приходящихся на один процессор

Автор/проект	Пар. метода ВН	N	t_s , с	P	K_p	N_p	t_p , мс	Компьютер
Salmon–Warren, 1992 (<i>Salmon, Warren, 1994;</i> <i>Yu Hu, Johnsson, 1996</i>)	$p = 4$	8,78 M	77	512	26 %	17,2 K	4,4902	Intel Delta
Salmon–Warren, 1993 (<i>Salmon, Warren, 1994;</i> <i>Yu Hu, Johnsson, 1996</i>)	$p = 4,$ $\varepsilon_f = 10^{-3}$	8,78 M	144	512	28 %	17,2 K	8,3972	Intel Delta
Liu, 1994 (<i>Liu, Bhatt, 1994</i>)	$p = 4$	10 M	59	256	30 %	39,1 K	1,5104	CM-5
Grama, 1994 (<i>Grama, Kumar, Sameh, 1994</i>)		1,2 M	45–54	256		4,7 K	10,6666	nCUBE 2
Dubinski, 1996 (<i>Dubinski, 1996</i>)	$\theta = 1,2$	1,1 M	27,5	256		4,3 K	6,4000	T3D
Yahagi, 1999 (<i>Yahagi, Mori, Yoshii, 1999</i>)	$\theta = 0,7,$ <i>Sph.</i>	1 M	7	16		62,5 K	0,1120	Fujitsu VPP300/16R
Yahagi, 1999 (<i>Yahagi, Mori, Yoshii, 1999</i>)	$\theta = 0,7,$ <i>Hernq.</i>	1 M	10	16		62,5 K	0,1600	Fujitsu VPP300/16R
GRAPE, 2000 (<i>Kawai, Fukushige, Makino,</i> <i>Taiji, 2000</i>)	$\theta = 0,75$	1 M	15	16 + 1		58,8 K	0,2550	GRAPE-5
Valdarnini, 2003 (<i>Valdarnini, 2003</i>)	$\theta = 0,4$	1,125 M	56	32	80 %	35,2 K	1,5929	IBM SP4
GRAPE, 2004 (<i>Makino, 2004</i>)	$\theta = 0,75$	2 M	3	12 1	83 %	153,9 K	0,0195	GRAPE-5 Athlon XP 1700+
Текущий проект	$\theta = 0,75$	1 M	10	16	76 %	62,5 K	0,1600	MBC-15000 Pwr PC 970
Текущий проект	$\theta = 0,75$	1 M	8	32	47 %	31,3 K	0,2560	MBC-15000 Pwr PC 970
Текущий проект	$\theta = 0,75$	1 M	6,8	64	28 %	15,6 K	0,4352	MBC-15000 Pwr PC 970
Текущий проект	$\theta = 0,75,$ <i>Cluster.</i>	1 M	75	16	71 %	62,5 K	1,2000	MBC-15000 Pwr PC 970
Текущий проект	$\theta = 0,75,$ <i>Cluster.</i>	1 M	55	32	49 %	31,3 K	1,7600	MBC-15000 Pwr PC 970
Текущий проект	$\theta = 0,75,$ <i>Cluster.</i>	1 M	40	64	33 %	15,6 K	2,5600	MBC-15000 Pwr PC 970

ленные на Fujitsu VPP300/16R, по пиковой производительности в 1,5–2 раза проигрывают процессорам Power PC 970, используемым на MBC-15000. По всей видимости, векторная архитектура процессоров Fujitsu позволила с большей эффективностью оптимизировать выполнение большого количества однотипных операций при расчете сил.

В проектах GRAPE и Яхаги в модели присутствовали только лишь гравитационные силы. Отсутствие близкодействующих сил положительно сказыва-

ется на скорости расчетов. Стоит также отметить, что наиболее интересная и сложная задача – добиться приемлемой производительности для кластеризованной (или сильно неравномерной) конфигурации, образующейся в финальной стадии расчета. Для данного проекта время расчета одного шага для конфигурации из миллиона частиц на 64 процессорах менялось от 6,8 до 40 секунд. Для проектов GRAPE и Яхаги подобные данные не опубликованы, поэтому провести сравнение не представляется возможным.

Кроме табл. 1 для текущего проекта имеются более детальные данные тестов производительности. На рис. 5 приведены графики зависимости скорости расчетов от числа частиц. Исследования проводятся в диапазоне до 10^6 частиц, так как еще на этапе проектирования было решено ограничиться этой цифрой. Тесты показали, что в исследуемом диапазоне наблюдается преимущественно линейная зависимость. Это соответствует асимптотической оценке $O(N \log N)$ для алгоритма Барнса–Хата; $\log N$ не оказывает существенного влияния при таком небольшом количестве частиц.

8. Моделирование образования системы Земля–Луна

8.1. Выбор начальных параметров

Выбор начальных условий моделирования в рамках рассмотренной выше схемы их задания сводится к выбору численных значений величин d_0 , N , ε_{hr} , ω_0 , v_{rand} , ε_{vz} . Эти параметры, строго говоря, не определены, и одной из задач является исследование поведения системы в зависимости от их значений.

Из физических соображений желательно, чтобы скорости и координаты системы в момент начала моделирования соответствовали одному из этапов ее эволюции. Это означает, что по крайней мере не должно быть качественного скачка в характере движения облака непосредственно после начала моделирования. Иными словами, стадия релаксации системы к характерному для нее движению, которое и подлежит исследованию, не должна длиться долго, чтобы не вносить искажений в моделируемый процесс.

Применительно к данной задаче это означает, что разлет значительной доли частиц или, например, длительные постепенно затухающие колебания «толщины» облака (его размеров в направлении оси аксиальной симметрии) свидетельствуют о неудачном выборе начальных условий.

В ряде родственных задач молекулярной динамики эта проблема решается следующим образом. После задания начальных значений динамических переменных выделяется некоторое время для того, чтобы система пришла в равновесие, и только после этого в модели «включается» учет исследуемых эффектов и производятся измерения интересующих величин. Установление равновесия регистрируется с помощью подходящего физического критерия, например по установлению максвелловского распределения по скоростям или по выравниванию концентраций частиц в разных элементах объема системы. Таким образом, в ходе численного эксперимента этапу моделирования предшествует этап приготовления начальных условий.

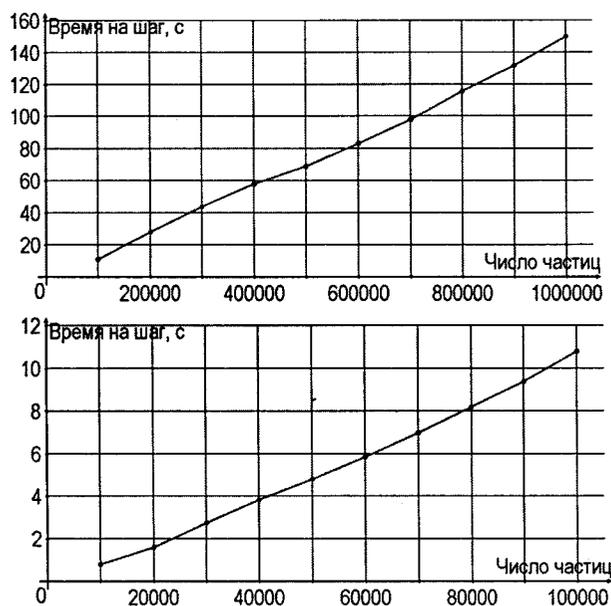


Рис. 5. Время, затрачиваемое на один шаг интегрирования. Число частиц изменяется в диапазоне от 10^4 до 10^5 (нижний график) и от 10^5 до 10^6 (верхний график). Расчеты проводились на компьютере ACER Aspire 5030, 512 Мб ОЗУ, AMD Turion 64 Mobile Technology ML-30, 1,59 ГГц под управлением ОС MS Windows XP

Для данной задачи реализация такого подхода не представляется легко осуществимой, поскольку невозможно отделить начальную релаксацию от процесса кластеризации, который и представляет интерес. Таким образом, единственным критерием пригодности выбранных начальных условий является критерий отсутствия «нежелательного» движения системы в начальный момент времени.

В двумерном случае, когда облако является плоским, движение системы «в целом» в начальный момент времени зависит от величин ω_0 и v_{rand} при заданных значениях d_0 и N . При больших значениях начальной угловой скорости ω_0 наблюдается быстрый разлет частиц от центра вращения по всему пространству. При малых – «падение» частиц на центр масс облака, в результате которого происходит соударение значительного количества частиц, которое снова приводит к разлету некоторой доли частиц. Выбор значений параметров начальных условий должен осуществляться таким образом, чтобы избежать появления этих эффектов.

Вопросы устойчивости двумерных бесстолкновительных гравитирующих систем довольно широко изучены в литературе (Поляченко, Фридман, 1976). Для случая бесконечно тонкого диска найден такой закон распределения и угловая скорость (см. формулы (7) и (6)), при которых наступает взаимная компенсация гравитационных и центробежных сил и диск совершает так называемое твердотельное вращение, находясь в состоянии устойчивого равновесия.

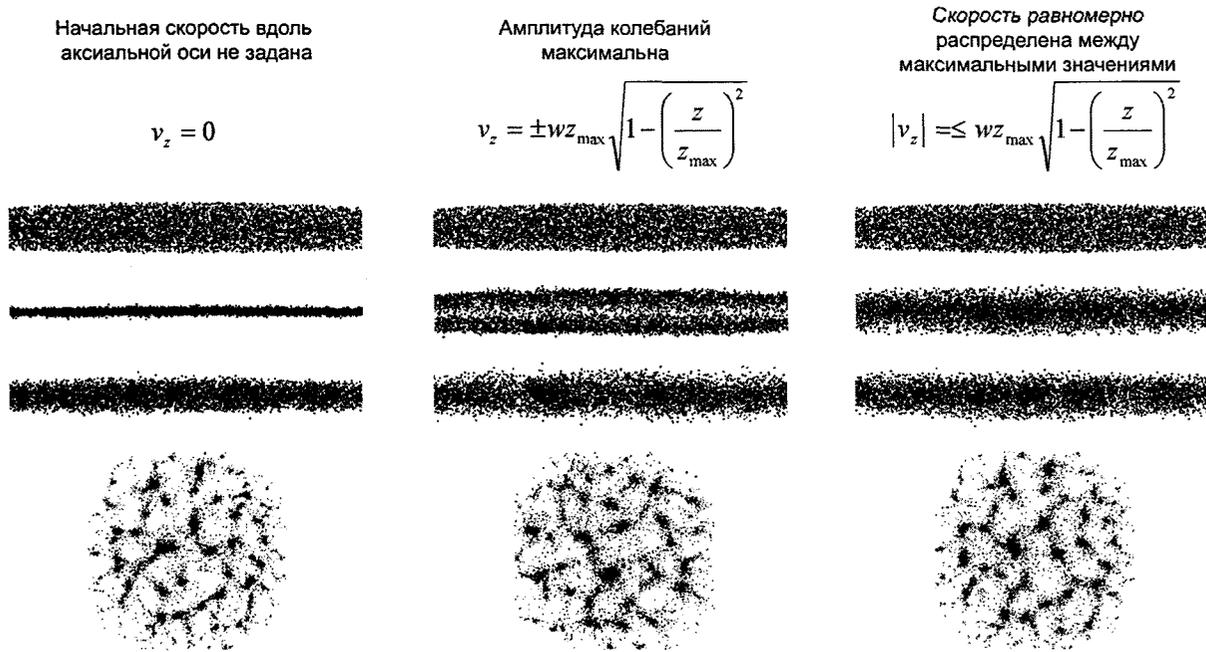


Рис. 6. Выбор закона распределения скорости

В трехмерном случае ситуация является значительно более сложной. Равновесные законы распределения найдены лишь для сферически симметричных конфигураций (Поляченко, Фридман, 1976). Движение частиц в радиальном направлении по-прежнему определяется балансом центробежных сил и сил гравитационного притяжения, однако их движение вдоль оси аксиальной симметрии определяется балансом гравитационных сил и сил отталкивания при столкновениях. Частота столкновений частиц при движении вдоль оси вращения определяется в начальный момент времени в основном хаотической компонентой скоростей. Таким образом, для задания равновесной конфигурации облака необходимо учитывать соотношения между величинами ε_{hR} , ω_0 , ε_{vz} при фиксированных d_0 , N .

В ходе проведения численных экспериментов было установлено, что при достаточно больших величинах ε_{hR} (отношения толщины облака к его диаметру), происходит «схлопывание» облака вдоль оси аксиальной симметрии, которое приводит к появлению колебаний толщины облака вдоль этого направления. Увеличение хаотической компоненты начальной скорости v_{rand} до величин, при которых данный эффект пропадает, приводит к интенсивному разлету частиц в радиальном направлении.

Существенно снизить оба эффекта удастся при значениях начальных параметров

$$\varepsilon_{hR} \leq 0,15, \quad \varepsilon_{vz} \approx 1,0, \quad (9)$$

т. е. в случае, когда начальная конфигурация близка к плоской, и аксиальная хаотическая компонента скорости сопоставима с радиальной.

Однако подбор соотношений между вышеуказанными параметрами, как оказалось, не позволяет полностью избежать эффекта схлопывания (рис. 6 а). Лишь изменение начального распределения скоростей частиц вдоль аксиальной оси решает эту проблему. На рис. 6 б приведен результат для случая, когда начальная скорость частиц соответствует их вертикальным колебаниям с максимальной амплитудой (от верхней границы облака к нижней и назад). В этом случае через некоторое время после начала расчетов облако разделяется на две части, а затем схлопывается под действием гравитационных сил (рис. 6 б). Равномерное случайное распределение скоростей от нуля до скорости, соответствующей максимальной амплитуде колебаний, оказывается наиболее подходящим решением (рис. 6 в). При этом колебания исчезают, и облако начинает сохранять свою форму.

Начальная плотность облака (а соответственно, отвечающий за нее параметр d_0) берется приблизительно на порядок меньше плотности конденсированного тела из тех же частиц. Поскольку дальнейшее изменение плотности сильно зависит от значений других начальных параметров конфигурации, в частности от начального распределения скоростей частиц, то отдельно влияние плотности конфигурации на систему не исследуется.

Значения оставшихся параметров (ω_0 и v_{rand}), напротив, рассматриваются как основные факторы, влияющие на результаты расчетов. Из соображений здравого смысла можно предположить, что начальная угловая скорость ω_0 должна находиться в диапазоне от $0,5\omega_s$ до ω_s , а максимум случайной компоненты скорости – в диапазоне от $0,1v_s$ до v_s .

8.2. Планирование численных экспериментов

Итак, на данном этапе задача сводится к исследованию зависимости эволюции облака от четырех независимых параметров – ω_0 , v_{rand} , β и N . В данном случае интерес представляют статистические результаты, а именно среднее число сформировавшихся кластеров, соотношения их размеров, среднее время конденсации, средняя температура пыли и образовавшихся тел и т. д. Результат моделирования любой отдельно взятой начальной конфигурации не имеет большого значения, так как сильно зависит от случайного распределения координат и скоростей частиц. Кроме того, алгоритм приближенного расчета сил и численное интегрирование вносят некоторую погрешность, что может сильно повлиять на результат расчета отдельно взятой конфигурации. Однако есть основания полагать, что статистические данные при этом не изменятся.

Среднее количество сформировавшихся тел является наиболее важным фактором при проведении расчетов. Для каких бы то ни было дальнейших исследований необходимо первоначально выявить зависимость этой величины от набора начальных параметров и выделить область значений величин ω_0 , v_{rand} , β и N , в которой наиболее вероятным будет формирование двух планетеземалей. Интуитивно можно предположить, что скорость вращения ω_0 и хаотическая скорость v_{rand} будут иметь непосредственное влияние на этот результат. Однако влияние двух оставшихся параметров также не исключено.

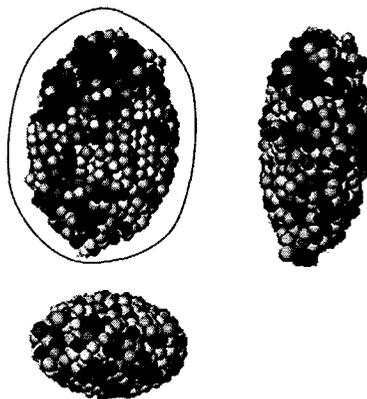
Отдельно стоит сказать про параметр N . Значения этого параметра ограничены физической адекватностью модели снизу и мощностью современных вычислительных систем сверху. Ясно, что идеальным было бы рассмотрение модели, наиболее близкой к реальному исследуемому объекту, роль которого в данном случае играет протопланетное газопылевое облако. Соответственно, число пылевых частиц, участвующих в процессе, просто гигантское по вычислительным меркам. Проводить подобные расчеты практически не представляется возможным. Мы лишь можем надеяться на подобие в поведении системы при различном числе частиц в ней. Суть такого подхода заключается в следующем. Предположим, что мы получили результаты для тысячи, для десятков, сотен тысяч, для миллионов частиц. Если эти результаты совпали, то можно говорить о том, что, возможно, они будут верны и при большем числе частиц.

8.3. Модификация потенциала взаимодействия

Предварительные расчеты показывают, что образующиеся тела – зародыши планет – имеют вытянутую форму. Подобный эффект наблюдается и в двух-

Стандартный потенциал. Вытянутая форма

$$f(r, \dot{r}) = \gamma \frac{m^2}{a^2} \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{13} \left(1 - \beta \frac{\dot{r}}{r} \right) - \left(\frac{a}{r} \right)^2 \right]$$



Модифицированный потенциал. Округлая форма

$$f(r, \dot{r}) = \gamma \frac{m^2}{a^2} \left[\left(\frac{a}{r} \right)^6 \left(1 - \beta \frac{\dot{r}}{r} \right) - \left(\frac{a}{r} \right)^2 \right]$$

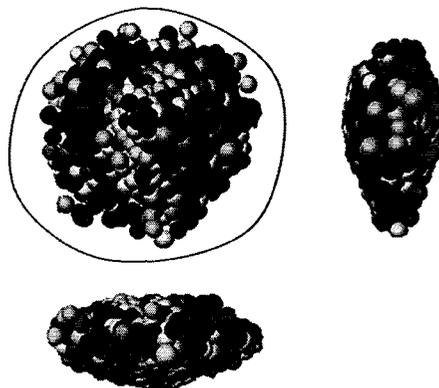


Рис. 7. Влияние потенциала взаимодействия на форму тел в плоскости вращения системы

мерном случае, однако в трехмерной постановке задачи он принимает еще более ярко выраженный характер. Уменьшение показателя степени в отталкивающей и диссипативной компонентах позволило частично решить данную проблему. Если говорить не научным языком, то частицы в результате такой модификации потенциала становятся мягче, а сам потенциал несколько сглаживается. Форма образующихся тел при этом меняется и становится симметричной в плоскости вращения всей системы. Однако вдоль оси аксиальной симметрии системы тела по-прежнему остаются «сплюснутыми». Стоит отметить, что последняя проблема разрешается уменьшением коэффициента диссипации в системе, о чем речь пойдет несколько позже.

		v_{rand}/v_s										
		0.60	0.58	0.56	0.54	0.52	0.50	0.48	0.46	0.44	0.42	0.40
ω_0/ω_s	0.65	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.50	1.50
	0.7	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1	1.25	1.00	1.50	2.00
	0.75	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.25	1.50	1.25	1.50	2.41
	0.8	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.50	1.50	1.75	2.31	3.00
	0.85	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.17	1	1.85	2.14	2.74	2.83
	0.9	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	2.00	1.28	1.86	2.57	1.72
	0.95	1.00	1.00	1.25	1.25	1.00	2.00	1.25	2.29	2.43	2.5	3

Рис. 8. Среднее число кластеров при различных распределениях начальных скоростей частиц для системы из 2×10^4 частиц

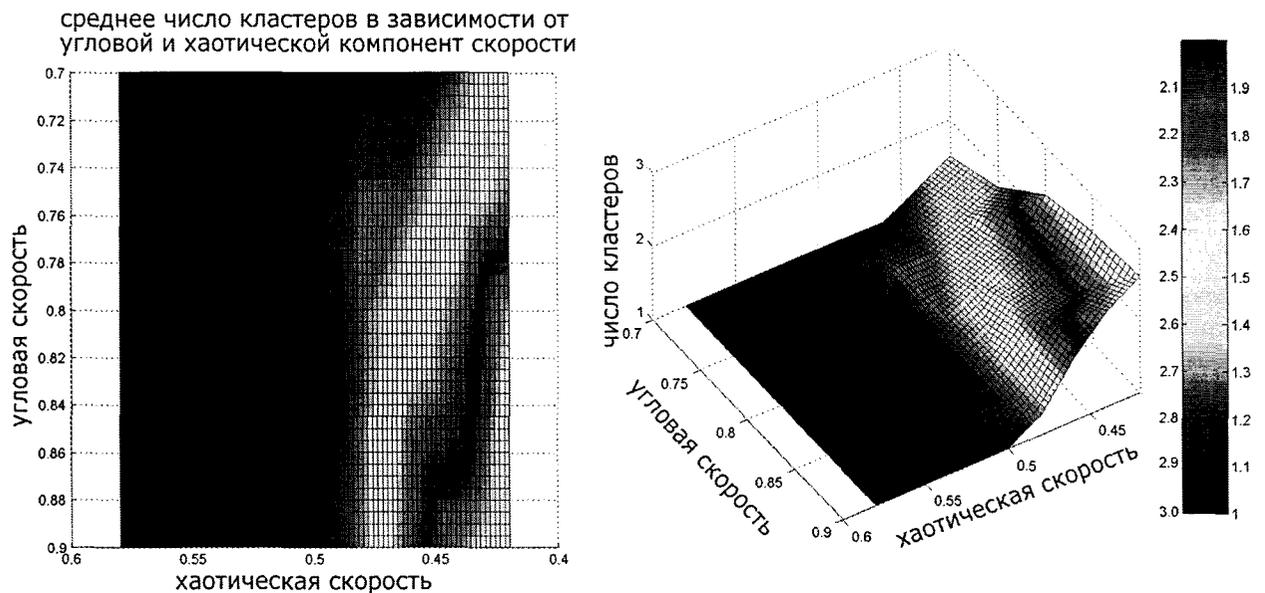


Рис. 9. Зависимость числа кластеров от угловой и хаотической компонент скорости (статистические результаты более 400 трехмерных расчетов с 20 000 частиц). Графики построены на основе данных, приведенных на рис. 8, после применения к ним медианного фильтра и линейной интерполяции

8.4. Влияние угловой и хаотической скоростей

Сильное влияние вращательной и хаотической скоростей на число сформировавшихся тел, как выяснилось, подтверждается. Серия расчетов для 2×10^4 показывает, что существует область значений, в которой наиболее вероятным результатом является формирование двух тел-зародышей (рис. 8). Наиболее отчетливо эта область заметна на рис. 9, где приведен график зависимости количества кластеров от начальных скоростей после обработки полученных данных.

Более подробная картина выглядит так. При малой скорости вращения наблюдается сильный коллапс. Частицы под действием сил взаимного притяжения устремляются к центру системы, где формируется одна единственная протопланета. При увеличении угловой

скорости гравитационные силы сбалансированы центробежными. Система более уравновешена, что дает возможность образования двух и более тел. При дальнейшем росте центробежных сил баланс нарушается и модель теряет физический смысл. Частицы разлетаются в разные стороны, образование кластеров прекращается.

Влияние на систему начальной хаотической скорости частиц также предсказуемо. При ее отсутствии гравитационная неустойчивость приводит к формированию множества скоплений частиц. Как следствие, формируется множество кластеров, которые затем начинают сталкиваться друг с другом и объединяться в более крупные. Опять же, если хаотические скорости способны сбалансировать гравитационное взаимодействие, скопления частиц не успевают сформироваться. Число формирующихся тел соответ-

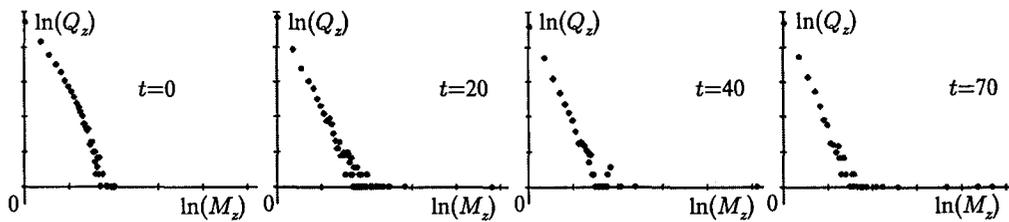


Рис. 10. Распределение кластеров по размерам (дважды логарифмическая шкала) в ходе расчета в разные моменты времени. M_z – масса кластеров, Q_z – количество кластеров. Время измеряется относительно микроскопического масштаба T_0

венно уменьшается до трех, двух или одного. Если же хаотическое движение частиц в системе слишком велико, она не может существовать и разрушается. Зародыш планеты при этом не формируется.

От влияния начальных скоростей перейдем к анализу процесса формирования и изменения кластеров. На рис. 10 представлено распределение кластеров по массам в билогарифмической шкале и его изменение в ходе расчета. Здесь применяется следующая методика измерения размера (массы) кластеров. Пространство, содержащее частицы, разбивается на кубические ячейки. Частицы, находящиеся в одной ячейке или в соседних ячейках, считаются принадлежащими одному кластеру. Далее записывается зависимость количества кластеров от их размеров. Линейная область графиков соответствует «шумовой» составляющей – малым кластерам, число которых в ходе расчета колеблется незначительно. Точки, лежащие на горизонтальной оси правее линейного участка, характеризуют крупные и легко различимые на рисунках конфигураций частиц кластеры.

Графики на рис. 10 сами по себе дают не очень много информации. Однако если сопоставить и проанализировать аналогичные графики для нескольких расчетов, то можно выявить некоторые закономерности. На рис. 11 приведены графики изменения логарифма массы двух наиболее крупных по размеру кластеров в зависимости от времени. Наложены результаты, полученные в нескольких численных экспериментах, с одинаковыми начальными параметрами. Видно, что несмотря на внешние отличия в динамике облака для различных расчетов наблюдаются общие закономерности роста наибольших кластеров.

8.5. Влияние коэффициента диссипации

Выяснилось, что при уменьшении диссипации меняется характер взаимодействия тел при их столкновении. Когда диссипация велика, тела достаточно плотны и процесс столкновения напоминает удар. При слабой же диссипации тела менее плотны. Частицы внутри них продолжают совершать хаотическое движение и сталкиваться друг с другом. В этом случае при столкновении тел происходит их мягкое объединение.

Кроме того, меньшая диссипация увеличивает время конденсации вещества в формирующихся кла-

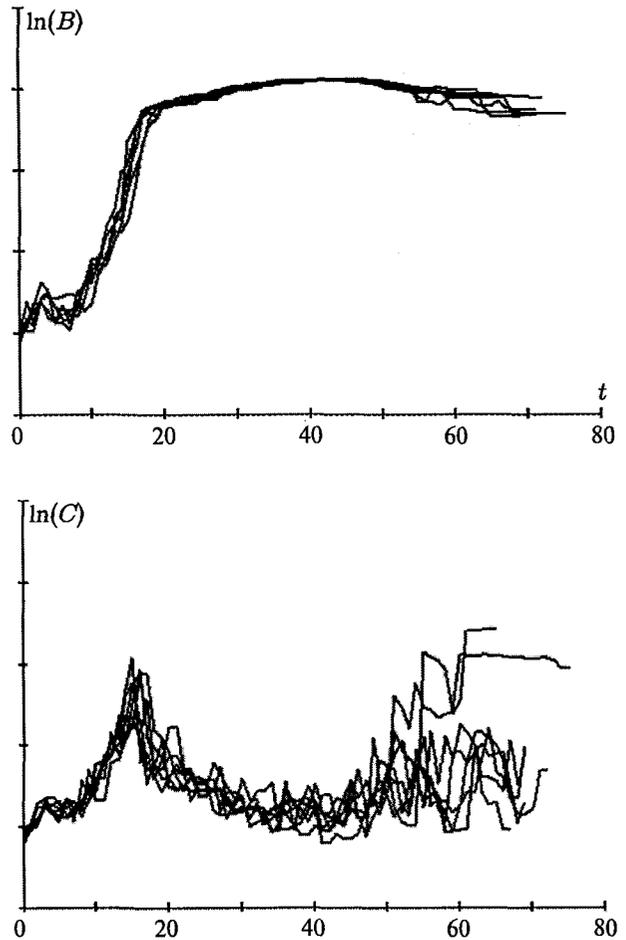


Рис. 11. Изменение логарифма массы наибольшего (слева) и второго по величине кластеров во времени для нескольких расчетов с одинаковыми начальными параметрами. Время измеряется относительно микроскопического масштаба T_0

стерах. Результатом этого является более правильная округлая форма тел. Таким образом, уменьшение коэффициента диссипации в совокупности с изменением показателя степени в отталкивающей и диссипативной компонентах потенциала позволяет решить проблему неправильной вытянутой формы протопланет (рис. 12).

Примечательно, что уменьшение диссипации относительно первоначально выбранного значения влияет на детали процесса, но не меняет общих тенденций

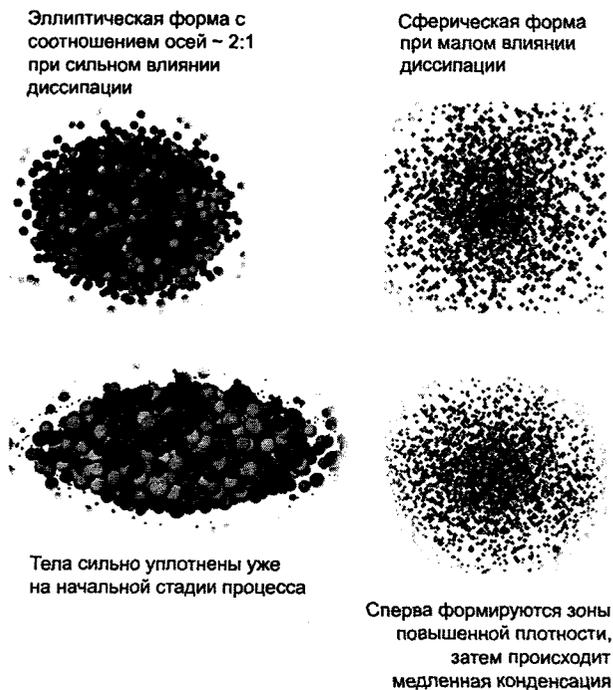


Рис. 12. Влияние диссипации на форму тел-зародышей

в поведении системы в целом, таких как среднее число образующихся тел или среднее время кластеризации. Таким образом, коэффициент диссипации более не может рассматриваться как параметр, способный замедлить протекание процесса начального формирования зародышей планет. Велик этот коэффициент или мал, система в любом случае довольно быстро (в течение нескольких оборотов вокруг своей оси) распадается на отдельные тела, плотность которых в разы превышает плотность оставшейся пыли (рис. 13).

8.6. Подобие при различном числе частиц

Модель пылевого облака была составлена таким образом, чтобы можно было ожидать подобия в поведении систем с различающимся числом частиц. Это очень важный момент, так как проводить расчеты с тем числом тел, которые участвуют в реальном процессе подобного рода, просто невозможно. Ни один современный компьютер не справится с подобной задачей. Поэтому о поведении реальной системы можно лишь судить, исходя из соображений подобия.

Как показали эксперименты, системы с разным числом частиц ведут себя очень схоже. На рис. 14 приведен пример двух расчетов с различным числом частиц (2×10^4 и 2×10^5) и приблизительно схожим характером эволюции системы. Практически для любого расчета с небольшим числом частиц можно среди всех результатов найти аналогичный по характеру коллапса расчет с числом частиц на один или два порядка больше. Однако по результатам расчетов становится очевидным, что среднее количество

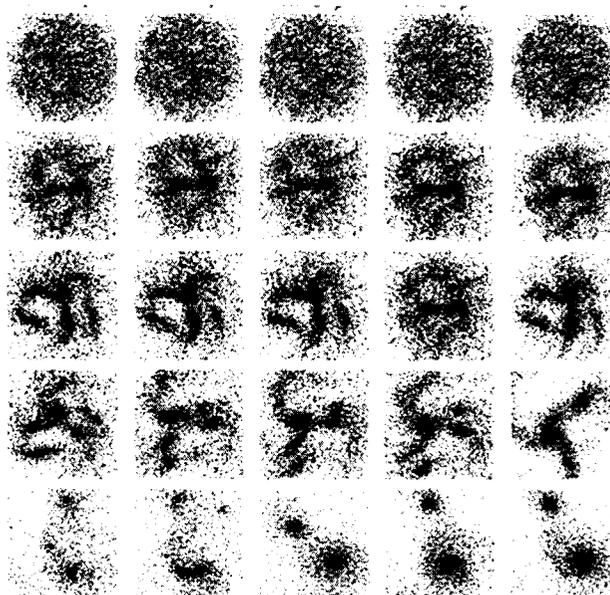


Рис. 13. Сравнение процессов эволюции пылевого облака при различной диссипации

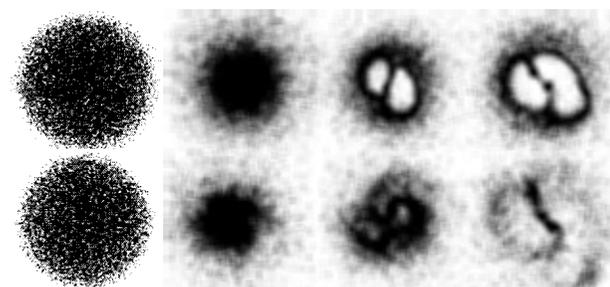


Рис. 14. Пример расчетов с различным числом частиц, но аналогичными результатами (число частиц составляет 2×10^4 (снизу) и 2×10^5 единиц)

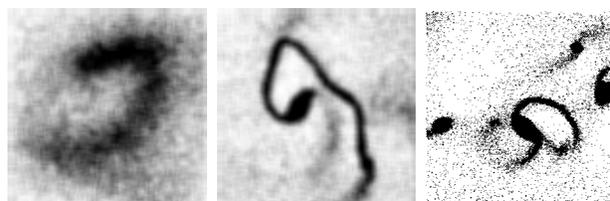


Рис. 15. Расчет системы с полумиллионом частиц. При большом числе частиц образовавшиеся тела приобретают свойство, подобное «текучести». На среднем рисунке хорошо виден «хвост», оставляемый большим телом по мере вращения вокруг своей оси. На правом рисунке видно, что из этого «хвоста» впоследствии образовалось несколько тел

образующихся кластеров и характеристики их роста все же зависят от числа частиц. При этом область значений начальных параметров, обеспечивающих наиболее вероятное формирование двух тел, смещается в зону несколько больших хаотических скоростей. Таким образом, можно говорить о некотором подобии в первом приближении, отмечая несомненную необходимость более подробного изучения данного вопроса и доработки модели.

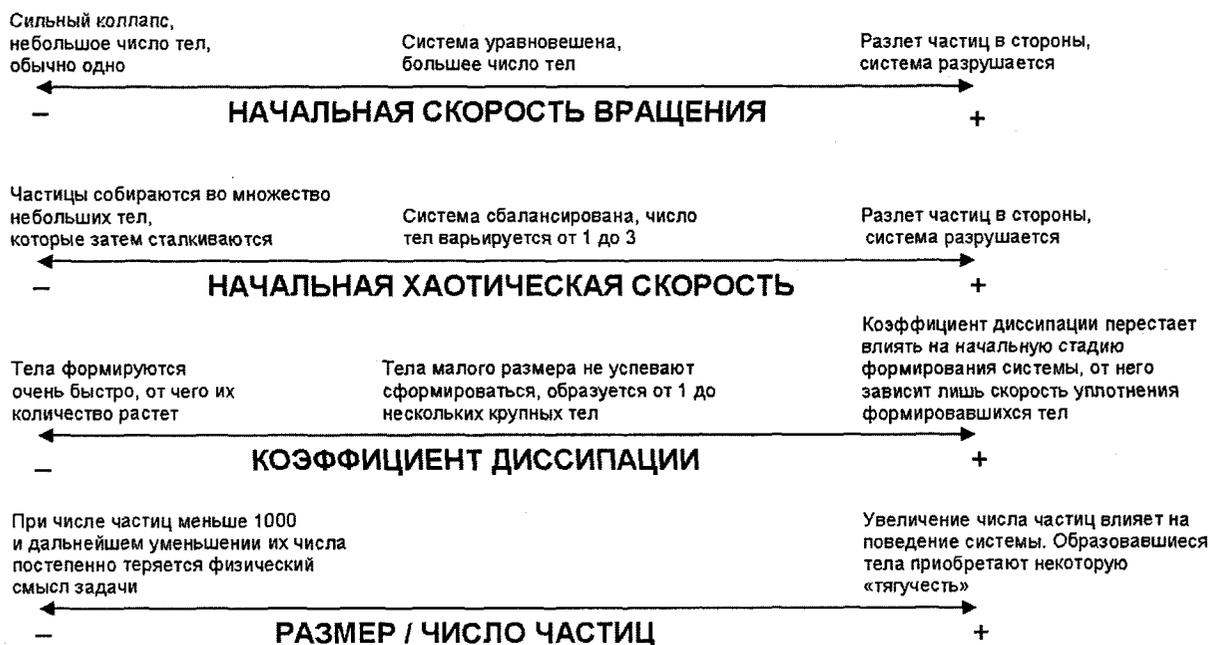


Рис. 16. Общие тенденции в поведении системы при изменении ее основных параметров (распределения скоростей, уровня диссипации и числа частиц)

8.7. Общие тенденции в поведении системы

Итак, проанализировав все имеющиеся результаты, можно прийти к следующим выводам. Во-первых, рассуждения о подобии задачи в двухмерной постановке ее трехмерному аналогу оказались в целом верны. Проблемы, возникшие при переходе к трехмерной модели, успешно разрешились после небольших изменений параметров системы и начальных условий. Начальное распределение скоростей, а именно начальная скорость вращения и начальная хаотическая скорость частиц, как и предполагалось, сильно влияет на количество образующихся в конечном результате тел. Увеличение начальных скоростей приводит к быстрому разрушению системы сразу после начала расчетов. Уменьшение же, наоборот, приводит к схлопыванию и быстрому образованию большого числа кластеров. Коэффициент диссипации оказывает довольно слабое влияние на результат. Поэтому, как уже было сказано, он не может рассматриваться в качестве фактора, способного замедлить протекание процесса. Однако этим фактором вполне может стать, например, пока не учтенное влияние Солнца.

9. Заключение

В ходе работы была разработана и реализована программная библиотека, позволяющая проводить вычисления на многопроцессорных вычислительных системах с распределенной памятью и

предоставляющая возможность легко менять используемую физическую модель. С применением созданной технологии моделирования проведены многочисленные вычислительные эксперименты для модели протопланетного облака Земли–Луны, на которых качественно изучено влияние начальных микро- и макропараметров системы на результат расчета. Найдена область параметров, при которых система демонстрирует интересное поведение – ротационный коллапс с образованием системы двух тел. Выявлены общие закономерности в процессе формирования кластеров – устойчивых скоплений частиц.

Дальнейшие исследования, по всей видимости, потребуют усложнения физической модели. Это повлечет за собой необходимость увеличения скорости расчетов. Поэтому развитие в вычислительном и физическом плане должно идти параллельно.

Литература

- Витязев А. В., Печерникова Г. В., Сафронов В. С. (1990) Планеты земной группы: происхождение и ранняя эволюция. М.: Наука; главная редакция физико-математической литературы.
- Галимов Э. М. (1995) Проблема происхождения Луны // Основные направления геохимии / Под. ред. Э. М. Галимова, М.: Наука. С. 8–45.
- Галимов Э. М., Кривцов А. М., Забродин А. В., Легкоступов М. С., Энеев Т. М. (2005) Динамическая модель образования системы Земля–Луна // Геохимия. № 11.

- Глушак Б. Л., Куропатенко В. Ф., Новиков С. А. (1992) Исследование прочности материалов при динамических нагрузках. Новосибирск: Наука. 296 с.
- Поляченко В. Л., Фридман А. М. (1976) Равновесие и устойчивость гравитирующих систем. М.: Наука.
- Энеев Т. М., Козлов Н. Н. (1981) Модель аккумуляционного процесса формирования планетных систем // *Астрономический вестник*. Т. XV. № 2, 3.
- Энеев Т. М. (1993) Кольцевое сжатие вещества в капельной модели протопланетного диска // *Астрономический вестник*. Т. 27. № 3.
- Barnes J., Hut P. (1986) A Hierarchical $O(n \log n)$ Force Calculation Algorithm // *Nature*. № 324.
- Cameron A. G. W., Ward W. (1976) The origin of the Moon // *Science*. № 7. P. 120–122.
- Canup R. (2004) M. Formation of the Moon // *Ann. Revs. Astron. Astrophys.* № 42. P. 441–475.
- Canup R. (2004) M. Simulations of a Late Lunar Forming Impact // *Icarus*. № 168. P. 433–456.
- Capuzzo-Dolcetta R., Miocchi P. (1997) A comparison between Fast Multipole Algorithm and Tree-Code to evaluate gravitational forces in 3-D. astro-ph/9703122 v1, 19 Mar 1997.
- Dubinski J. (1996) A Parallel Tree Code. astro-ph/9603097.
- Galimov E. M. (2004) On the origin of lunar material // *Geochem. Intern.* № 42 (7). P. 595–609.
- Gram A., Kumar V., Sameh A. (1994) Scalable Parallel Formulations of Barnes-Hut method for n-Body Simulations // *Proceedings of the 1994 conference on Supercomputing*. P. 439–448.
- Hartmann W. K., Davis D. R. (1975) Satellite-sized planetesimals and lunar origin // *Icarus*. № 24. P. 504–515.
- Hernquist L. (1987) Performance characteristics of tree codes // *Astrophysical Journal Supplement Series*. № 64. P. 715–734.
- Hockney R. W., Eastwood J. W. (1981) *Computer Simulation Using Particles*. New York: McGraw-Hill (рус. перевод: Хокни Р., Иствуд Дж. Численное моделирование методом частиц. М.: Мир, 1987).
- Kawai A., Fukushige T., Makino J., Taiji M. (2000) GRAPE-5: A Special-Purpose Computer for N-body Simulations // *Astron. Soc. Japan*. № 52. P. 659–676.
- Ida S. et al. (1997) Lunar accretion from an impact generated disk // *Nature*. № 389 (6649). P. 353–357.
- Lissauer J. J. (1997) It's not easy to make the moon // *Nature*. № 389 (6649). P. 353–357.
- Liu P., Bhatt S. N. (1994) Experiences with Parallel N-body Simulation, Proc. 6th ACM Symposium on Parallel Algorithms and Architectures // *ACM SIGACT and SIGARCH*. Cape May, NJ. P. 122–131.
- Makino J. (2004) A Fast Parallel Treecode with GRAPE // *Astron. Soc. Japan*. № 56. P. 521–531.
- Salmon J. K., Warren M. S. (1994) Skeletons from the treecode closet // *Journal of Computational Physics*. № 111 (1). P. 136–155.
- Valdarnini R. (2003) Parallelization of a treecode // *New Astronomy*. Vol. 8. Is. 7. P. 691–710.
- Yahagi H., Mori M., Yoshii Y. (1999) The Forest Method as a New Parallel Tree Method with the Sectional Voronoi Tessellation // *The Astrophysical Journal Supplement Series*. Vol. 124. Pt 1. P. 1–9.
- Yu Hu, Johnsson S. (1996) L. A Data Parallel Implementation of Hierarchical N-body Methods // *The International Journal of Super Computer Applications and High Performance Computing*. № 10 (1). P. 3–40.

ИМПУЛЬСНЫЙ НАГРЕВ КОНДЕНСАТОВ ГАЗОВО-ПЫЛЕВОЙ НЕБУЛЫ КАК МЕХАНИЗМ СОПРЯЖЕННОГО ОБРАЗОВАНИЯ СИЛИКАТНЫХ ХОНДР И МЕТАЛЛА

А. А. Арискин, О. И. Яковлев, К. А. Бычков,
Г. С. Бармина, Г. С. Николаев

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН
ariskin@geokhi.ru

В работе представлена обновленная версия модели МЕТЕОМОД (2008), позволяющая рассчитывать эволюцию состава хондритовых систем в процессе восстановления Fe-Ni-металла при нагревании исходного материала выше силикатного ликвидуса (Ariskin et al., 2007; Bychkov et al., 2006). Вычисления с использованием этой модели продемонстрировали подобие расчетных пропорций металла и состава комплементарного силикатного расплава главным свойствам обыкновенных хондритов. Это явилось аргументом в поддержку гипотезы, что причиной различной восстановленности металла и силикатных хондр являлись вариации максимальных температур при разогреве протохондритовых систем выше ликвидуса оливина (Арискин и др., 1997). Образование металла и протохондритовых расплавов по механизму термического восстановления не зависит от окислительно-восстановительных условий в газовой-пылевой небуле. Фактором восстановления является рост температуры, который приводит к понижению растворимости металла в расплаве. Для развития этой гипотезы мы провели серию низкотемпературных расчетов, моделирующих термическое восстановление конденсатов газа солнечного состава в присутствии первичной пылевой компоненты. Вычисления проводились с использованием минеральных составов, представляющих продукты конденсации солнечной небулы при 800–1200 К (на основе конденсационной модели Петаева и Вуда, код CWPI). Эти составы подвергались «численному плавлению» выше оливинового ликвидуса при ~1550–2100°С и постоянной летучести кислорода ($\lg f_{O_2} = -6,5$). При этом наблюдалось накопление металла, в результате которого сформировалась последовательность остаточных расплавов, обедненных FeO и обогащенных SiO₂ на фоне роста MG# системы. Нетривиальный результат этих расчетов состоит в том, что модельные соотношения между количеством и составом Fe-Ni-фазы оказались идентичны наблюдаемым характеристикам металла в обыкновенных хондритах типов LL, L и H. Таким образом, процессы импульсного нагрева протохондритового материала могли явиться важным фактором ранней высокотемпературной дифференциации и формирования первичных металлических фаз и комплементарных силикатных глобуль (Yakovlev et al., 2008).

Постановка проблемы

В начале 1980-х гг. Кинг (King, 1982, 1983) провел экспериментальные исследования термического воздействия концентрированного пучка солнечных лучей на образцы метеоритов и земных базальтов. Быстрый разогрев этих материалов в низком вакууме до температур выше 2000°С приводил к образованию крупных капель несмешиваемой металлической

фазы как результат локального восстановления железа из силикатной жидкости. Подобные явления находили аналогии с результатами более ранних экспериментов по плавлению перидотитов в высокочастотной установке при 1700°С в аргоновой атмосфере (Бармина и др., 1974). Эффективное восстановление металла наблюдалось также в опытах по плавлению и испарению метеоритов Крымка, Саратов и Мурчисон (Yakovlev et al., 1985; Яковлев и др., 1987, 2003). Этот процесс был назван *термовосстановлением* (Яковлев и др., 1987). Представленные экспериментальные данные нашли подтверждение в результатах термодинамических расчетов на основе ЭВМ-модели МЕТЕОМОД (Ariskin et al., 1997), характеризующих эволюцию состава хондритовых систем при последовательном нагревании и восстановлении исходного материала при температурах 1570–2100°С (Арискин и др., 1997). Вычисления с использованием обновленной версии этой модели (Bychkov et al., 2006) продемонстрировали подобие рассчитанных пропорций и состава продуктов

Авторы благодарны А. А. Борисову, который в начале 1990-х гг. разработал уравнения равновесия системы «силикат – металл», на основе которых стало возможным построение первых моделей кристаллизации мафит-ультрамафитовых магм с учетом сепарации металлической фазы. Мы также признательны М. И. Петаеву, который любезно предоставил для расчетов конденсации ДПО фортрановский код программы CWPI и дал ряд ценных замечаний по содержанию работы. Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 18 «Проблемы зарождения биосферы Земли и ее эволюции».

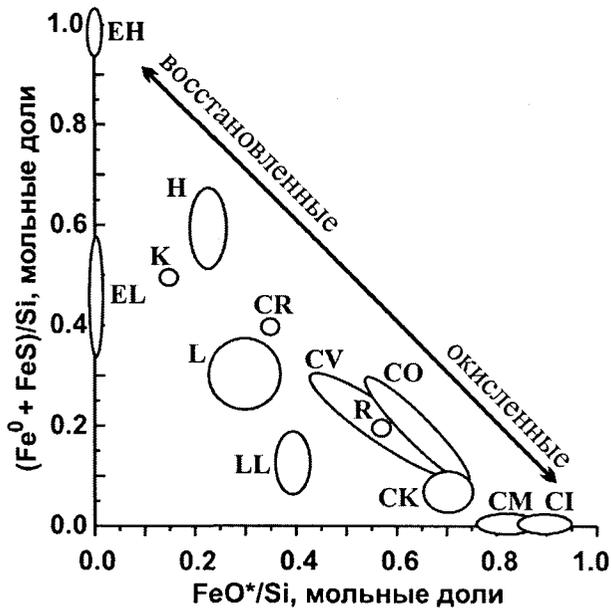


Рис. 1. Диаграмма окисленности различных групп хондритов, по обзору (Krot et al., 2003). Относительное содержание восстановленного железа в форме металла и сульфида показано в зависимости от содержания железа в силикатах и оксидах

термовосстановления (металл и силикатный расплав) характеристикам минеральных фаз в некоторых типах обыкновенных хондритов (Ariskin et al., 2006). Это позволило высказать предположение, что разогрев протохондритового источника при температурах выше силикатного ликвидуса может рассматриваться как важный фактор, приводящий к формированию минералогической специфики силикатных хондритов и закономерных вариаций состава металла (Yakovlev et al., 2008). Признание реалистичности и анализ геохимических особенностей этого механизма приводят к парадоксальному выводу, что различия окислительно-восстановительных условий в солнечной небуле могли и не играть определяющей роли в процессах восстановления металла. Степень восстановления металлической фазы из примитивного «солнечного» источника определялась не масштабами отклонений редокс-условий от буфера железо-вюстит (IW), а главным образом – интенсивностью нагрева и амплитудой соответствующего температурного скачка. При быстром разогреве до температур 1600–2000°С присутствие восстановительного агента (углерод, водород) не является необходимым условием для образования и сепарации металлической фазы из расплавленного протохондритового материала.

Подобная постановка проблемы позволяет по-новому взглянуть на одну из парадигм метеоритики, согласно которой образование обыкновенных хондритов в последовательности LL → EH контролировалось переходом к более восстановительным условиям (см., например, Rubin et al., 1988). Здесь уместно напомнить, что со времен Г. Прайора (Prior, 1916)

общепринятым критерием разделения хондритов по окислительно-восстановительному состоянию является отношение металлической и закисной форм железа. Хондрит считается тем более восстановленным, чем выше в нем содержание металла и ниже железистость сосуществующих оливина и пироксена (первое правило Прайора). Энстатитовые хондриты рассматриваются как наиболее восстановленная группа хондритов, а углистые – как наиболее окисленная (рис. 1). Такое понимание состава хондритов привело к генетической концепции о существовании в протосолнечной небуле зон с различными окислительно-восстановительными обстановками, где и формировались различные типы хондритов. Согласно расчетным данным различия в окислительно-восстановительных условиях образования E-хондритов и C-хондритов составляют ~10 порядков f_{O_2} (Nagahara, 1986). Следует также заметить, что в самом первичном веществе протосолнечной туманности металлическое железо, по-видимому, отсутствовало. Основанием этому служит состав наиболее примитивных объектов Солнечной системы – углистых хондритов CI, в которых металлического железа нет. Эти хондриты, по-видимому, представляют уплотненную межзвездную пыль, которая за всю историю своего существования не испытала даже слабого нагрева (> 100°С) (Симоненко, 1985). Отсутствие хондритов в углистых хондритах CI также свидетельствует об отсутствии каких-либо признаков нагрева и плавления. Можно предположить, что образование металла, равно как и образование хондритов, могло произойти в едином процессе нагрева этой первичной пыли выше температуры плавления.

Предложенная концепция термического восстановления протохондритовых материалов позволяет связать количество металла, вариации его состава и степени восстановленности силикатов с различной степенью разогрева исходного материала при импульсном термическом воздействии. Таким образом, находят естественное объяснение сопряженность и комплементарность формирования силикатной и металлической составляющих обыкновенных хондритов (см., например, Kong, Ebihara, 1997; Connolly et al., 2001; Campbell et al., 2005). Как будет показано ниже, количество и состав металла, образующегося в подобных процессах, контролируются амплитудой разогрева порядка 400–500°С.

Теоретические основы и развитие модели МЕТЕОМОД

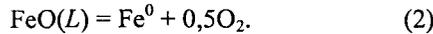
Термодинамический анализ показывает, что в изобарно-изотермических гетерогенных системах, включающих силикатный расплав, процесс последовательного разделения фаз (кристаллизации минерала либо отделения несмешивающейся жидкости) при понижении температуры контролируется парциаль-

ным изменением свободной энергии Гиббса относительно количества фазы, выделяющейся из расплава (см., например, Френкель и др., 1988; Арискин, Бармина, 2000):

$$\partial G/\partial n = -\Delta H (T_2/T_1 - 1), \quad (1)$$

где $n > 0$ – количество минерала или ликванта, ΔH – энтальпия соответствующего фазового перехода, а равновесные температуры T_1 и T_2 представляют исходное и текущее состояние гетерофазовой системы. Поскольку реакции кристаллизации силикатов экзотермические, где $\Delta H_{кр} < 0$ варьируют обычно от -60 до -140 КДж/моль (Bouhifd et al., 2007), повышение степени кристаллизации системы ($\partial n > 0$) на фоне понижения температуры $T_2 < T_1$ представляет самопроизвольный процесс, характеризующийся понижением свободной энергии системы ($\partial G < 0$).

Иная ситуация с термодимическим описанием кристаллизации или ликвации железа:



Известно, что реакции разложения твердых оксидов требуют затрат большого количества тепла. В частности, для диапазона температур 1600–2100 К энтальпия реакции $\text{FeO}_{\text{тв}} = \text{Fe}^0 + 0,5\text{O}_2$ по данным из системы ДИАНИК (Шаткин, Сидоров, 2004) варьирует от 267 до 255 КДж/моль. Очевидно, что выделение нульвалентного железа из силикатного расплава представляет также высокоэндотермический процесс. В этом случае принципиальная возможность протекания реакции (2), предполагающая понижение свободной энергии системы в процессе увеличения количества восстановленного металла ($\partial n > 0$):

$$\partial G/\partial n = -\Delta H_{\text{FeO}} (T_2/T_1 - 1) < 0, \quad (3)$$

реализуется при выполнении условия $T_2/T_1 - 1 > 0$, которое эквивалентно возрастанию температуры $T_2 > T_1$. Таким образом, экспериментально установленные эффекты термовосстановления железа из базальтов и гипербазитовых материалов (Бармина и др., 1974; King, 1982, 1983; Яковлев и др., 1987, 2003) находят термодинамическое обоснование как результат поглощения системой тепла (энергии) и связанного роста температуры. По существу, этот вывод подтверждает известную эмпирическую закономерность, что при постоянной летучести кислорода растворимость переходных металлов в силикатных расплавах с повышением температуры понижается (см., например, Holzheid et al., 1994).

Графическим выражением этой закономерности и иллюстрацией ожидаемых эффектов термовосстановления могут служить изоплеты растворимости (активности) FeO в расплаве, представленные на рис. 2 а в координатах «летучесть кислорода – температура». Эти графики построены на основе двух источников информации. Линия буферного равнове-

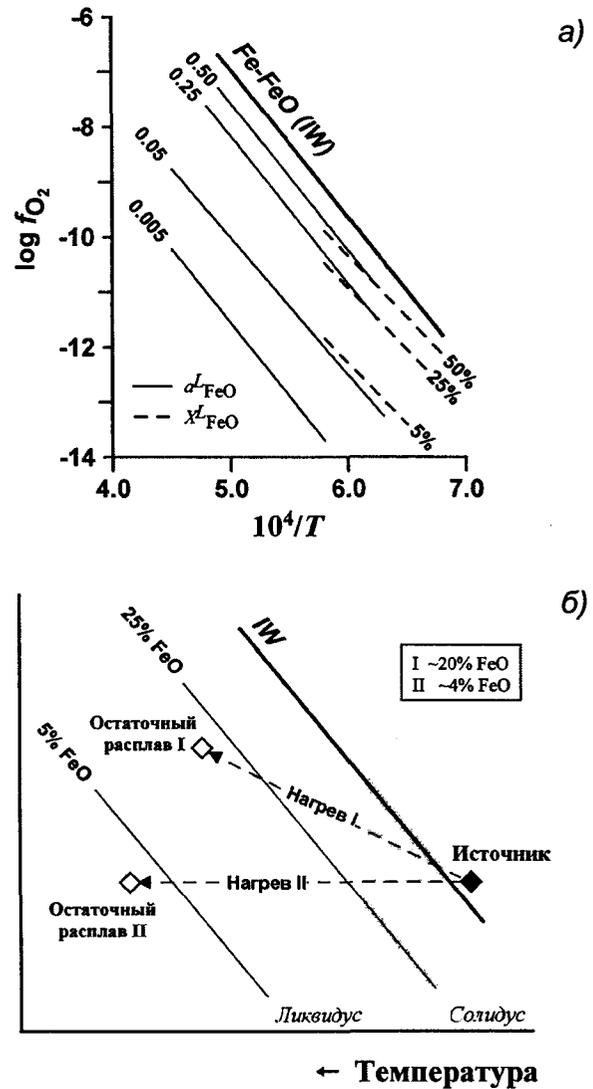


Рис. 2. Графики изоплет активности и растворимости FeO в силикатных расплавах (а) и принципиальная схема термического восстановления металлического железа из протохондритового источника (б). Линия буферного равновесия IW и изоплеты активности FeO оценены по (7) на основании термодимических данных для реакции разложения оксида железа (Myers, Eugster, 1983); линии равной растворимости FeO рассчитаны при помощи эмпирического уравнения (Арискин и др., 1992). Стрелки на рис. 2 б представляют возможные траектории нагрева, которые приводят фигуративную точку исходного состава на соответствующую изоплету растворимости в надликвидусной области (25 % FeO). Дальнейшее нагревание предполагает последовательное восстановление металла с образованием остаточных расплавов (источника силикатных хондр?), в разной степени обедненных FeO и обогащенных SiO₂ (нормативным энстатитом)

сия «железо – вюстит» (IW) дана на основании термодимических расчетов (Myers, Eugster, 1983)

$$\lg f_{\text{O}_2} = -26834,7/T + 6,471, \quad (4)$$

которые были использованы также при построении изоплет активности FeO (тонкие линии) на основе выражений для константы равновесия реакции (2):

$$\lg K_{(2)} = \lg(a_{\text{FeO}}) + 0,51 \lg f_{\text{O}_2} - \lg(a_{\text{FeO}}^L) = -\Delta G_{\text{FeO}}/2,303RT, \quad (5)$$

$$2 \lg K_{(2)} = -2\Delta G_{\text{FeO}}/2,303RT = -2\Delta H_{\text{FeO}}/2,303RT + 2\Delta S_{\text{FeO}}/2,303R, \quad (6)$$

в приближении $a_{\text{FeO}} = 1$:

$$\lg f_{\text{O}_2} = 2[\lg K_{(2)} + \lg(a_{\text{FeO}}^L)] = -26834,7/T + 6,471 + 2 \lg(a_{\text{FeO}}^L). \quad (7)$$

Пунктирные линии на рис. 2 а характеризуют оценки растворимости FeO в силикатных расплавах (X_{FeO}^L) при помощи эмпирического уравнения, построенного по результатам 396 экспериментов при температурах 1150–1327° С (Roeder, 1974; Doyle, Naldrett, 1986; Doyle, 1988) и предложенного в работе (Арискин и др., 1992). Сравнение этих данных указывает на согласованность термодинамической и экспериментальной информации, которая выражается в наличии субпараллельных трендов изменения X_{FeO}^L и a_{FeO}^L и их совпадении или близости для диапазона температур, в котором калибровалась данная эмпирическая зависимость.

Термодинамические соотношения, показанные схематично на рис. 2 б, воспроизводят принципиальный характер этой связи между $\lg f_{\text{O}_2}$, обратной температурой и содержанием FeO в силикатной жидкости, см. уравнения (2)–(7). При этом проявляются химические последствия возможного термического восстановления железа из ультраосновного источника в процессе его импульсного нагрева. Две пунктирные стрелки на этом графике указывают направления изменения интенсивных параметров, если допустить условия постоянной или переменной летучести кислорода. В обоих случаях подразумевается, что рост температуры начинается с твердого состояния исходной системы, линия нагрева пересекает гетерофазовую область и продолжается в поле силикатного расплава (рис. 2 б). Предположим, что источник содержал 25 мас. % FeO. В зависимости от амплитуды температурного скачка линия нагрева может попасть на изоплету растворимости, отвечающую содержанию 25 мас. % FeO в силикатной жидкости при определенных T - f_{O_2} -параметрах. Точка пересечения с данной изоплетой для каждой траектории отвечает термодинамическому равновесию зарождающейся металлической фазы и расплава исходного состава. Дальнейший нагрев вдоль заданной траектории означает попадание фигуративной точки в метастабильную область изоплет пониженной растворимости FeO. Таким образом, продолжение нагрева исходной системы может протекать только в режиме восстановления из расплава некоторого количества железа – в соответствии с термодинамическими ограничениями (2)–(7).

Эти иллюстрации наглядно демонстрируют комплексность процесса восстановления металла и эволюции остаточного расплава в условиях, когда

линии роста температуры пересекают изоплеты растворимости FeO в направлении $X_{\text{FeO}}^L = 0$. Графики на рис. 2 б позволяют также сформулировать предварительные выводы о масштабах возможного восстановления металла. Очевидно, что показанная здесь траектория нагрева II ($\lg f_{\text{O}_2} = \text{const}$) дает пример более эффективного отделения металлической фазы, поскольку соответствующая изоплета растворимости достигается при более низкой температуре по сравнению с траекторией I. Развивая эту логику, приходим к выводу, что нагревание вдоль T - f_{O_2} -траекторий, параллельных буферу IW, вообще не должно приводить к восстановлению металла. Наиболее эффективным способом отделения металлической фазы следовало бы признать (не показанный здесь) режим нагрева, при котором летучесть кислорода понижается по мере повышения температуры. Таким образом, количество восстановленного металла определяется T - f_{O_2} -траекторией и степенью перегрева исходного расплава относительно предельно допустимой растворимости железа для каждого конкретного состава. Присутствие восстановительного агента в этой схеме не играет решающей роли. При известных содержаниях углерода в пыли и водорода в окружающем газе роль этих компонентов может сводиться к связыванию кислорода, образующегося в результате термического восстановления железа (2). Можно также предположить, что в условиях открытой конденсированной системы (под «системой» будем понимать первичную пыль небулы) выделяющийся при нагревании кислород рассеивается в разреженной газовой среде. Таким образом, мы исходим из допущения, что скоротечный (импульсный) нагрев пылевой составляющей допланетного облака не приводит к существенным изменениям пропорций газовых компонентов и наиболее реалистичным режимом термовосстановления являлись условия $f_{\text{O}_2} \approx \text{const}$. Эти принципы были реализованы в первой отладочной версии ЭВМ-программы МЕТЕОМОД, предназначенной для моделирования выделения металлического железа из (прото)хондритовых источников при температурах выше силикатного ликвидуса (Арискин и др., 1997).

Предварительные вычисления

Техника моделирования эффектов термического восстановления по реакции (2) может состоять в расчетах количества железа при заданной (возрастающей) температуре расплава или прогнозировании роста температуры по мере последовательного восстановления металлической фазы. Второй способ оказывается более удобным, поскольку разработанная нами программа МЕТЕОМОД (Арискин et al., 1997) решает задачу равновесия не при заданной температуре, а при фиксированном соотношении остаточного расплава и выделившихся из него минеральных

фаз – по алгоритму, представленному в (Френкель и др., 1988). Добавление в эту модель эмпирического уравнения растворимости FeO (Арискин и др., 1992) позволило провести серию тестовых расчетов, моделирующих термовосстановление железа из расплава, состав которого отвечал отожженному образцу LL-хондрита Saint Severin (Jurewicz et al., 1995). Эти расчеты проводились в условиях постоянного давления кислорода $\lg f_{O_2} = -10$, которое было подобрано таким образом, чтобы первые порции металлической фазы оказалась равновесны с исходной жидкостью при температуре чуть выше силикатного ликвидуса – около 1570°C (рис. 3). Результаты моделирования показали, что при таких начальных условиях более 90 % металла выделяется в диапазоне температур, на $400\text{--}500^\circ\text{C}$ превышающих ликвидус оливина. При этом наблюдается комплементарное накопление SiO_2 , что приводит к увеличению содержания нормативного *Orx* и эволюции остаточного расплава в направлении безжелезистых («энстатитовых») составов (Арискин и др., 1997). Эти результаты находят определенные аналогии в эволюции состава модельных расплавов и валовых составов силикатной составляющей обыкновенных хондритов (обеднение FeO, накопление нормативного *Orx* в направлении более восстановленных хондритов). Однако дальнейшее развитие модели требует аргументации на основании геохимических данных. Учитывая сопряженность этой химической эволюции с процессом выделения металлической фазы, мы акцентируем внимание на поведении сидерофильных элементов. Ниже будут представлены результаты, основанные на возможности моделирования эволюции состава при выделении Fe-Ni-сплавов.

Учет переменности состава металла

Для решения этой задачи были использованы результаты дополнительных калибровок, позволяющих совместить в одном вычислительном коде эмпирические зависимости по растворимости FeO и NiO в силикатных расплавах (Арискин et al., 1996; Borisov, Ariskin, 1996) и термодинамическую модель активности Fe и Ni в Fe-Ni-сплавах широкого диапазона составов (Tomiska, Neckel, 1985). Уравнение растворимости FeO калибровалось на том же массиве 396 экспериментов, проведенных при атмосферном давлении в диапазоне $-14,5 < \lg f_{O_2} < -11,0$ (Roeder, 1974; Doyle, Naldrett, 1986; Doyle, 1988), см. выше. Экспериментальные данные по растворимости NiO включали результаты 33 опытов на природных составах в обогащенных никелем Fe-Ni-капсулах (Campbell et al., 1979; Snyder, Carmichael, 1992) и 22 опытов на составах Di-An эвтектики в равновесии с металлическим Ni (Holzheid et al., 1994). Эти эксперименты проводились при $P = 1$ атм, температурах $1122\text{--}1437^\circ\text{C}$ и более окислительных условиях $-12,6 < \lg f_{O_2} < -8,2$. Содержания Ni в модельных расплавах варьировали

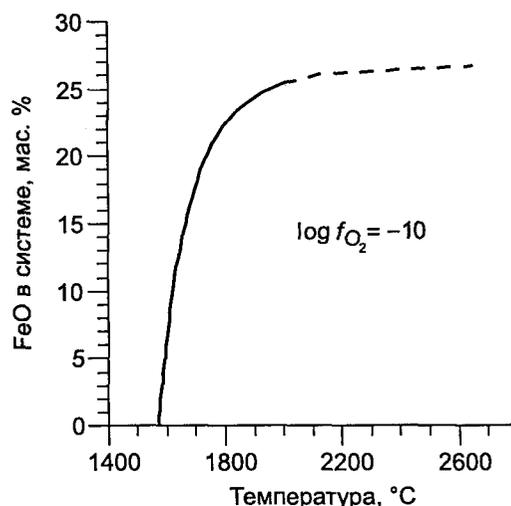


Рис. 3. Зависимость количества металла, образованного в результате термического восстановления хондритового расплава, от температуры комплементарной остаточной жидкости. Исходный состав отвечает отожженному (с пониженным содержанием летучих элементов) LL-хондриту Saint Severin. Расчеты проводились с использованием программы METEOMOD (Арискин et al., 1997) для условий постоянной fugтивности кислорода ($\lg f_{O_2} = -10$). Исходный состав этого хондрита приведен в табл. 6

на три порядка. Отличие этих калибровок от подхода (Арискин и др., 1992) касалось методики параметризации данных, которая проводилась на основе уравнения

$$\lg (X_{\text{MeO}}^L / a_{\text{Me}}^M) - 0,5 \lg f_{O_2} = h/T(\text{K}) + d_i X_i, \quad (8)$$

где X_{MeO}^L – содержание FeO или NiO в расплаве (мол. %), a_{Me}^M – активность Fe или Ni в металле по модели (Tomiska, Neckel, 1985), а регрессионные параметры h и d_i учитывали эффекты температуры и состава жидкости (в пересчете на безжелезистую и безникелевую матрицу, мол. %). При разделении общего железа на пропорции Fe^{3+} и Fe^{2+} катионов в расплаве использовалось эмпирическое уравнение (Борисов, Шапкин, 1989). Соответствующие регрессионные параметры приведены в табл. 1.

На рис. 4 показаны результаты тестирования точности этих уравнений путем решения обратной задачи для представленного массива экспериментальных данных. На рис. 4 а, б сопоставляются наблюдаемые и модельные содержания NiO и FeO в расплавах при заданных температуре, $\lg f_{O_2}$, составах металла и силикатной жидкости. Можно отметить хорошую точность воспроизведения данных – особенно в отношении NiO для диапазона 100–200 ppm (Holzheid et al., 1994) и уровне содержаний 1–2 мас. % (Campbell et al., 1979; Snyder, Carmichael, 1992). Подобные вычисления были проведены также в отношении $\lg f_{O_2}$ и температуры при известных содержаниях NiO и FeO в расплаве. Эти результаты показаны на рис. 4 в, г и демонстрируют высокую точ-

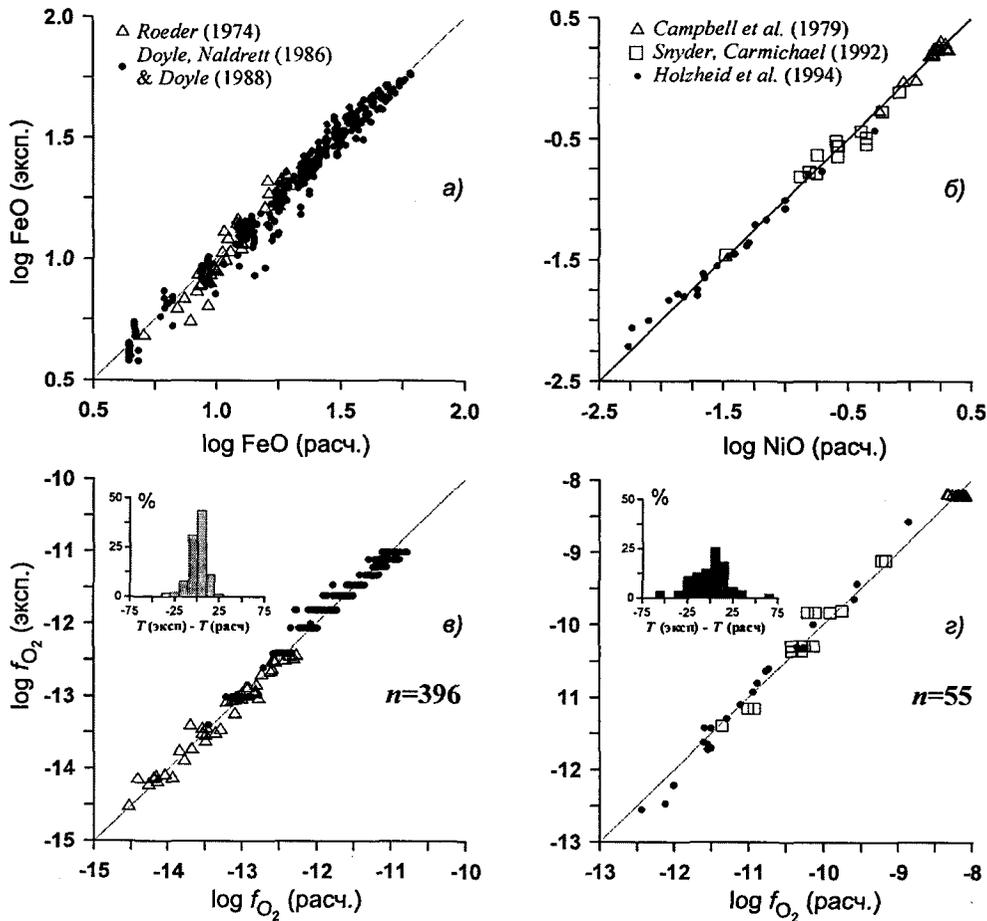


Рис. 4. Результаты тестирования точности уравнений растворимости FeO и NiO в силикатных расплавах (8) для содержаний этих оксидов, $\lg f_{O_2}$ и температуры (Borisov, Ariskin, 1996). Вычисления с использованием параметров из табл. 1: слева – расчеты по FeO, справа – NiO. Стандартные отклонения при решении обратной задачи (1σ): а – 0,035, б – 0,049, в – 0,070, г – 0,097

Таблица 1

Регрессионные константы h и d_i в уравнении (8) для описания растворимости FeO и NiO в силикатных расплавах (Borisov, Ariskin, 1996)

Параметры	«FeO»-уравнение ($n = 396$)	«NiO»-уравнение ($n = 55$)
$1/T, K$	11185,7 (158,7)	7771,7 (909,5)
$\lg f_{O_2}$	0,5	0,5
SiO_2	0,00357 (0,00100)	-0,01223 (0,00452)
TiO_2	0,01045 (0,00149)	0,02683 (0,01505)
Al_2O_3	0,00301 (0,00176)	0,02419 (0,01146)
MgO	0,00172 (0,00107)	0,00275 (0,00934)
CaO	-0,00411 (0,00147)	-0,00950 (0,00586)
Na_2O	-0,02027 (0,00374)	-0,04076 (0,04048)
K_2O	-0,03894 (0,00247)	-0,05223 (0,02598)

В скобках указаны стандартные отклонения (1σ).

ность оценки летучести кислорода (в пределах $\pm 0,1 \lg f_{O_2}$). Представление о точности расчета температуры дают гистограммы на нижних графиках.

Топологические особенности модели «силикат – металл»

Рассмотренные выше уравнения растворимости FeO и NiO (8) с параметрами из табл. 1 были объединены в одном программном модуле, что позволило разработать модель равновесия Fe-Ni-сплавов с силикатными расплавами, характеризующимися разным отношением Fe/Ni. Эта модель была адаптирована к базовому коду программы МЕТЕОМОД (Ariskin et al., 1997), при помощи которой были проведены исследования стабильности Fe-Ni-сплавов и зависимости состава металла от T - f_{O_2} -параметров и содержания NiO в жидкости (Bychkov et al., 2006). Численные эксперименты моделировали условия равновесия Fe-Ni-металла в надликвидусной области хондритового расплава Saint Severin (рис. 5) при вариациях содержаний NiO от 10 ppm до 1 мас. %. Расчеты проводились в диапазоне летучести кислорода $-15 \leq \lg f_{O_2} \leq -7$, при этом установлены поля стабильности металлической фазы при разном содержании NiO в жидкости (рис. 5) и выявлены закономерности вариаций состава Fe-Ni-металла в координатах «Ni (в металле) – $\lg f_{O_2}$ » (рис. 6).

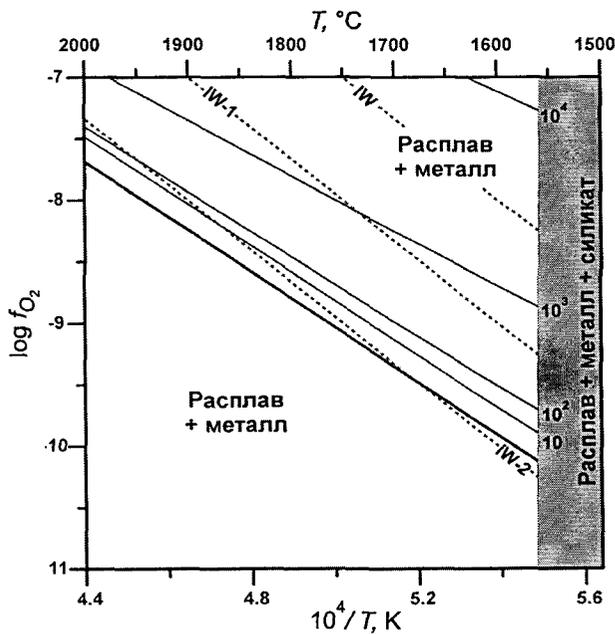


Рис. 5. Изоплеты растворимости NiO в надликвидусном хондритовом расплаве, находящемся в равновесии с Fe-Ni-сплавом (тонкие сплошные линии, ppm). Расчеты проведены с использованием обновленной «никелевой» версии модели МЕТЕОМОД (Ariskin et al., 1997; Bychkov et al., 2006) для состава, отвечающего LL-хондриту Saint Severin (см. рис. 2). Пунктиром показаны линии буферных равновесий, параллельные IW. Утолщенная линия представляет изоплету растворимости чистого железа в том же хондритовом расплаве, рассчитанную при помощи эмпирического уравнения (Арискин и др., 1992). Серым фоном обозначена субликвидусная область данного состава при $T < 1560^\circ\text{C}$

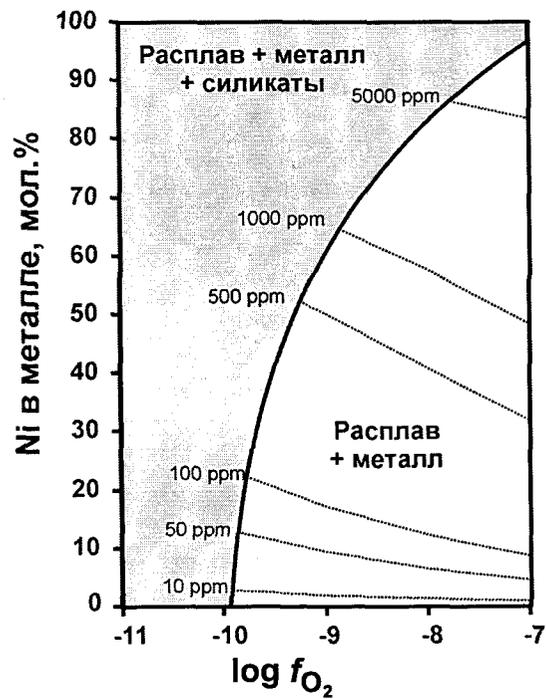


Рис. 6. Диаграмма зависимости состава Fe-Ni-сплава выше силикатного ликвидуса хондрита от $T-f_{O_2}$ условий для различных содержаний NiO в жидкости. Параметры расчетов см. на рис. 5. Изотерма силикатного ликвидуса хондрита $T = 1560^\circ\text{C}$ показана жирной линией; изотермы в надликвидусной области примерно «параллельны» этой кривой. Пунктир – изоплеты растворимости NiO. Каждой точке на этих изоплетах отвечает конкретный состав металлической фазы

На рис. 5 сопоставляются расчетные изоплеты растворимости NiO в надликвидусной области хондритового расплава, которые отвечают равновесию с металлической фазой переменного состава. Эти изоплеты с небольшими вариациями угла наклона секут линии буферных равновесий, параллельные IW, и демонстрируют, что увеличение содержания NiO в расплаве приводит к расширению поля стабильности Fe-Ni-металла в области более окислительных условий. При концентрации NiO $\sim n \times 10^3$ ppm обогащенная Ni металлическая фаза выделяется при f_{O_2} на 1,5–2 лог. ед. выше относительно условий равновесия чистого железа с расплавом. Эта ситуация несет потенциал для исследования связи между составом металла и окислительно-восстановительными условиями среды, в которой могли протекать процессы силикатного хондритобразования, выделения и сепарации металлической фазы.

О составе металла, равновесном с хондритовым расплавом при заданных редокс-условиях, позволяет судить диаграмма, показанная на рис. 6. Этот график также построен по принципу изоплет, связывающих содержание Ni в металле (мол. %) с концентрацией в расплаве NiO и $T-f_{O_2}$ -параметрами. Для последую-

щего сопоставления с составами металла в обычных хондритах представляет интерес, что результаты расчетов указывают на существование при $T > 1560^\circ\text{C}$ поля устойчивости относительно богатой Ni металлической фазы – условно «тэнита» ($> 10\%$ Ni, если NiO в расплаве $> 50\text{--}100$ ppm) и обедненного никелем «камасита» ($< 10\%$ Ni, если NiO в расплаве < 50 ppm). Эти сплавы не имеют отношения к структурам распада и представляют высокотемпературные продукты восстановления металла.

Результаты этих расчетов показывают, что состав Fe-Ni может являться индикатором условий эволюции надликвидусных хондритовых систем. Таким образом, несмотря на некоторые несовершенства программы МЕТЕОМОД (возможна разработка более последовательной модели активности компонентов металла, учет данных о коэффициентах распределения сидерофильных элементов и т. д.), она может быть использована как геохимический инструмент для исследований процессов термического восстановления. Эффективность применения этой модели для генетических реконструкций определяется возможностью оценки состава протохондритового источника, который мог быть подвергнут высокотемпературному нагреву.

Таблица 2

Термодинамическая основа и возможности расчетов на основе различных алгоритмов моделирования конденсации газа солнечного состава

Возможности моделирования и задания входных параметров	VAPORS <i>Ebel, Grossman (2000)</i>	Шапкин, <i>Сидоров (2004)</i>	CWPI <i>Petaev, Wood (2005)</i>
Число химических элементов	23	18*	19
компонентов газа.....	374	всего ~250 соединений	203
конденсированных фаз	125		488
База термодинамических данных	<i>Berman (1988)</i>	ДИАНИК	<i>Berman (1988)</i>
Твердые растворы:			
Ol.....	+	нет	+
Orx.....	+	нет	+
Srx.....	+	нет	+
Spinel.....	+	нет	+
Plag.....	+	нет	+
Метал (Fe-Ni)	+	+	+
Силикатный расплав	+	нет	нет
Равновесная конденсация	+	+	+
Фракционная конденсация	нет	+	+
Варьирование отношения пыль/газ в исходной системе	+	нет	+
Кинетика нуклеации и роста зерен металла и Ol	нет	нет	+

* Минимальный набор для представленных моделей, включающий компоненты системы H-He-O-P-S-N-C-Si-Al-Fe-Ni-Mn-Cr-Ti-Mg-Ca-Na-K.

Моделирование эволюции состава металла при термическом восстановлении конденсатов ДПО

Существуют многочисленные свидетельства, что большинство силикатных хондр формировались путем переплавления ранее конденсированного протопланетного вещества в условиях взаимодействия с газовой составляющей ДПО (см., например, *Libourel et al., 2006*). При этом предполагается, что такое плавление могло носить характер импульсного нагрева, за время которого не успевали существенно испариться умеренно летучие компоненты, включая FeO и SiO₂ (*Ebel, 2005*). Поэтому можно допустить, что последствия высокотемпературной испарительной дифференциации (по крайней мере, для некоторых сидерофильных элементов) проявились в большей мере на стадии остывания расплава и закалки первичных хондр, тогда как исходный состав этих силикатных глобул контролировался скорее составом конденсата солнечной небулы и масштабами его термического восстановления (рис. 2). При попытках численного моделирования подобных явлений в качестве начальных параметров необходимо задать вероятный состав первичного «солнечного» конденсата. Это возможно на основе использования современных моделей конденсации ДПО, учитывающих вариации *P-T*-параметров и пропорций газовой и пылевой компоненты.

Различия конденсационных моделей

В последние годы в литературе обсуждаются три модели конденсации газа солнечного состава – VAPORS (*Ebel, Grossman, 2000*), CWPI (*Petaev et al., 2003; Petaev, Wood, 2005*) и программа (*Шапкин, Сидоров, 2004*). Эти модели представляют продукт развития вычислительных кодов, которые были представлены в 1990-х гг. и впоследствии модернизированы с учетом расширения числа компонентов, набора варьируемых параметров и кинетических режимов конденсации. Основные характеристики этих программ представлены в табл. 2. Все они построены по принципу минимизации изобарно-изотермического потенциала Гиббса G_{PT} для систем, включающих около 20 наиболее распространенных химических элементов (250–600 химических соединений) при *P-T*-параметрах, отвечающих гипотетическим условиям эволюции допланетного облака (начальные температуры конденсации около 1800 К и давление 10⁻³–10⁻⁵ атм). Процедуры поиска минимума функции G_{PT} у разных авторов несколько отличаются, а программа Шапкина и Сидорова (1994–2004) дополнена возможностью контролировать устойчивость решения задачи термодинамического равновесия.

Главные различия связаны с использованием баз термодинамических данных и моделей твердых растворов для конденсированных фаз. Модели VAPORS и CWPI используют согласованную базу данных (*Berman, 1988*) для главных петрогенных компонентов (Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-

H_2O-CO_2), скорректированную для некоторых важнейших реакций и дополненную информацией для Ni, Cr, Mn и газов системы H-He-C-N-O. А. И. Шапкин и Ю. И. Сидоров проводили расчеты с использованием базы термодинамических данных ДИАНИК, разработанной в ГЕОХИ РАН и адаптированной для решения космохимических задач. Что касается твердых растворов, то здесь различия принципиальны. Авторам моделей (Ebel, Grossman, 2000; Petaev et al., 2003) удалось включить алгоритм (Ghiorso, Sack, 1995), предложенный для описания свободной энергии Гиббса в растворах оливина, плагиоклаза, пироксенов и шпинелидов (см. обзор Petaev, Wood, 2005). Тогда как в программе Шапкина-Сидорова постулируется возможность раздельной конденсации минералов для главных «породообразующих» фаз – форстерита и фаялита, альбита и анортита, диопсида и геденбергита (табл. 2). Третий важный момент связан с возможностью моделирования состава высокотемпературного силикатного расплава как конденсированной фазы. Из перечисленных моделей только программа VAPORS дает последовательное решение этой задачи на основе модели регулярного раствора компонентов жидкости (см. детали калибровки программы MELTS – Ghiorso and Sack, 1995). В программе CWPI этот блок расчетов недоработан, а в программах Шапкина и Сидорова отсутствует.

Применение моделей, не учитывающих возможность образования силикатной жидкости, обычно оправдывают проведением расчетов при относительно низком давлении газа 10^{-3} – 10^{-4} атм, которое приводит к конденсации твердых фаз, минуя поле стабильности силикатного расплава. Это справедливо для идеального солнечного газа, состав которого отвечает фотосфере Солнца (Anders and Grevesse, 1989), а его конденсация приводит к образованию практически нацело восстановленных минеральных парагенезисов, включающих форстерит и энстатит (рис. 7). Вариации состава «солнечного газа» с целью моделирования более окисленных хондритовых материалов (которые могли являться источником силикатных хондр, содержащих существенное количество FeO) приводят к расширению поля стабильности силикатного расплава в области умеренных и высоких отношений пыль/газ в исходном ДПО (рис. 8). В этом случае становится важным последовательный учет конденсации в жидкую фазу (Alexander, 2004).

Сопоставление предложенных алгоритмов обычно проводят путем сравнения модельных последовательностей конденсации для идеального солнечного газа, в котором пропорции «условных» пылевого и газового компонентов отвечают отношению пыль/газ = 1 (см. ниже). В табл. 3 представлены некоторые результаты подобных расчетов для солнечного состава (Anders, Grevesse, 1989) при $P = 10^{-3}$ бар. Эти условия подразумевают отсутствие жидких продуктов конденсации (за исключением металла) (Шапкин, Сидоров, 2004; Petaev, Wood, 2005).

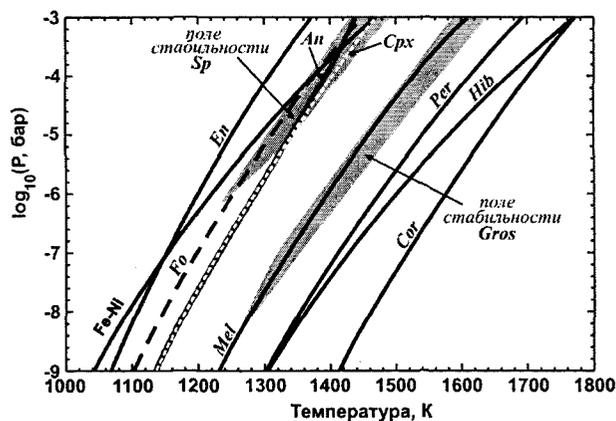


Рис. 7. Последовательность равновесной конденсации газа солнечного состава (Anders, Grevesse, 1989), рассчитанная по программе CWPI (Petaev, Wood, 2005)

Не трудно видеть, что в целом программы VAPORS, CWPI и Шапкина-Сидорова дают согласованные результаты, которые демонстрируют последовательную смену Ca-Al-оксидов породообразующими силикатами. Однако абсолютные температуры и интервалы стабильности конкретных минеральных парагенезисов могут существенно различаться. При этом результаты моделирования (Ebel, Grossman, 2000; Petaev, Wood, 2005) оказываются ближе, чем данные расчетов по программе Шапкина-Сидорова. Эти различия включают отсутствие в модели (Шапкин, Сидоров, 2004) гибонита и гроссита, а также наличие двух температурных уровней появления главных компонентов породообразующих оксидов и силикатов – плеонаста (1466°C) и герцинита (610°C), форстерита (1431°C) и фаялита (423°C), анортита (1418°C) и альбита (819°C). Это принципиально отличает расчеты данных авторов от других моделей, в которых легкоплавкие компоненты (герцинит, Fa, Ab) «появляются» (хотя и в малых количествах) в соответствующих твердых растворах на 600 – 1000°C раньше. Такое несоответствие не может не сказываться на пропорциях главных фаз конденсированных систем и (что особенно важно) составах минералов. В частности, оценку «средней» магнезиальности оливина в модельном конденсате (Шапкин, Сидоров, 2004) проводили путем деления расчетного количества Fo в системе на сумму молекулярных количеств Fo и Fa как самостоятельных фаз. В моделях (Ebel, Grossman, 2000; Petaev, Wood, 2005) содержание Fo в оливине рассчитывается для твердого раствора оливина.

Мы акцентируем внимание на данном вопросе потому, что здесь кроется причина еще одного важного минералогического отличия в составе расчетных конденсатов идеального солнечного газа. Результаты расчетов (Ebel, Grossman, 2000; Petaev, Wood, 2005) в случае равновесной конденсации дают содержание Fa в оливине не более 0,1 мол. %, тогда как программа Шапкина-Сидорова позволяет получить до 20–25 % Fa в «усредненном» оливине из конденсированного

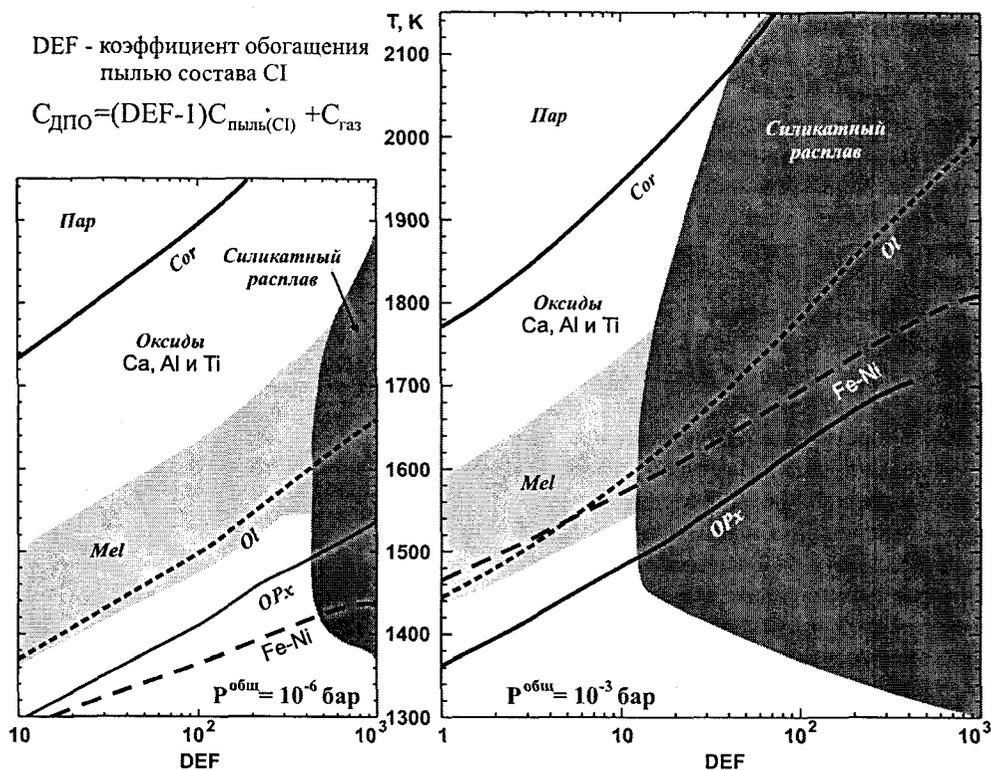


Рис. 8. Поля стабильности расплава в зависимости от давления и отношения пыль/газ в небулярном облаке. По данным обзора (Petaev, Wood, 2005), с изменениями

материала. Видимо по этой причине данным авторам не пришлось столкнуться с проблемой крайне высокой восстановленности продуктов конденсации идеального солнечного газа (Anders, Grevesse, 1989) и необходимостью варьирования состава ДПО для выбора условий, отвечающих более окисленным силикатным хондрам, которые содержат существенные количества FeO (*Fa* в оливине).

Влияние отношения пыль/газ в солнечной небуле

Решение проблемы относительной «окисленности» областей ДПО, где проходили процессы образования протисточника силикатных хондр, находят в пространственных вариациях состава «солнечного газа» (Ebel, Grossman, 2000; Petaev et al., 2003; Alexander, 2004). При этом подразумевается, что постоянство валового состава Солнечной системы не противоречит тому, что на разном удалении от центра диска состав ДПО варьировал по латерали и вертикали (Дорофеева, Макалкин, 2004; Zanda et al., 2006). Физические причины подобных вариаций могут быть различны, но специалисты по моделированию конденсационных процессов в качестве меры или степени отличия от идеального солнечного газа используют «коэффициент пылевого обогащения» (*dust enrichment factor, DEF*) или соотношения пыль/газ в исходной системе. В частности, в (Ebel, Grossman, 2000) для расчета состава обогащенных пылевым конденсатом систем использовался принцип смешения

двух компонентов – идеального солнечного газа и «пыли», отвечающей среднему составу углистых хондритов CI (табл. 4).

На рис. 9 приведены результаты расчетов по программе VAPORS, моделирующих изменение летучести кислорода ($\lg f_{\text{O}_2}$) при конденсации систем, отвечающих разным коэффициентам пылевого обогащения *DEF* (табл. 4). Эти данные показывают, что увеличение *DEF* приводит к повышению кислородного потенциал в равновесной газовой системе. Это является результатом перераспределения атомов O, H и C между силикатами и важнейшими компонентами солнечного газа, включая H_2 , CO, H_2O и CO_2 . Повышение летучести кислорода в газовой среде происходит за счет разделения «восстановленных» (H_2 , CO) и «окисленных» (H_2O , CO_2) компонентов. Причем степень такого разделения растет по мере накопления пылевого компонента в системе: при $DEF \sim 500\text{--}1000$ редокс-условия конденсирующей системы на 1,5–2 лог. ед. оказываются ниже буфера железистости (IW). При этих условиях значительная часть железа входит в силикатную фракцию в виде FeO.

Представленный выше подход (табл. 4, рис. 9) подразумевает, что композиционная составляющая «пылевой компоненты» изначально присутствует в солнечном газе, состав которого можно описать как смесь двух крайних «миналов» – идеального газа (включающего H + He + Ne + Ar) и пыли состава CI (с учетом солнечных распространенностей элементов). Существуют возможности выражения вариаций

Таблица 3

Последовательности конденсации минеральных фаз из газа солнечного состава (Anders, Grevesse, 1989) при $P = 10^{-3}$ бар

Минеральная фаза	VAPORS		Шапки и Сидоров		CWPI	
	Ebel, Grossman (2000)		(2004)		Petaev, Wood (2005)	
<i>Температурный диапазон, К (появление – исчезновение фаз)</i>						
Корунд, Al_2O_3	1770	1726	1771	1466	1775	1751
Гибонит, $CaAl_{12}O_{19}$	1728	1686	–	–	1770	1495
Гроссит, $CaAl_4O_7$	1698	1594	–	–	1656	1606
Перовскит, $CaTiO_3$	1680	1458	1692	1412	1692	1465
$CaAl_2O_4$	1624	1568	–	–	–	–
<i>Мелилит (ss)</i>	1580	1434	1640 [*]	1440	1608	1450
Гроссит, $CaAl_4O_7$	1568	1502	–	–	–	–
Гибонит, $CaAl_{12}O_{19}$	1502	1488	–	–	–	–
<i>Шпинель(ss)</i>	1488	1400	1466 ^{2*}	1418	1495	1431
<i>Металл (ss)</i>	1462		1459 ^{3*}		1472	
<i>Клинопироксен (ss)</i>	1458		1440 ^{4*}	398	1466	
<i>Оливин (ss)</i>	1444		1431 ^{5*}		1449	
<i>Плагиоклаз (ss)</i>	1406	1318	1418 ^{6*}	610	1460	
Ti_3O_5	1368	1342	1412	1253	1380	
<i>Ортопироксен (ss)</i>	1366		1381 ^{7*}		1372	
Ti_4O_7	–		–	–	1350	
Кордиерит, $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	1330		–	–	–	
<i>Cr-шпинелид (ss)</i>	1230		–	–	1170	
Альбит ($NaAlSi_3O_8$)			819	407		
Герцинит ($FeAl_2O_4$)			610			
Фаялит (Fe_2SiO_4)			423			

Примечания. ^{*} Геленит ($Ca_2Al_2SiO_7$), ^{2*} пласнаст ($MgAl_2O_4$), ^{3*} металлическое железо, ^{4*} диопсид ($CaMgSi_2O_6$), ^{5*} форстерит (Mg_2SiO_4), ^{6*} анортит ($CaAl_2Si_2O_8$), ^{7*} энстатит ($MgSiO_3$).

состава ДПО при помощи пропорций (соотношений) других «условно солнечных» компонентов. Традиция подобного описания берет начало от работы (Wood, Hashimoto, 1993) и включает рассмотрение четырех главных составляющих солнечного вещества – «газа» (H + He), «льда» (H, C, N, O), «органики» (H, C, O) и «пыли» (по разности от солнечного состава). Программа CWPI допускает вариации соотношений для этих конечных членов, которые приводят к изменению состава ДПО и соответствующих окислительно-восстановительных условий. Таким образом, интегральный пылевой компонент в модели CWPI представлен как смесь «льда», «органики» и «остаточной пыли», в пропорциях, обеспечивающих солнечные распространенности элементов.

В этом состоит отличие состава «негазовой составляющей» по (Petaev et al., 2003) от CI-компонента, использованного (Ebel, Grossman, 2000). Наиболее контрастно эти различия проявляются для C, N и O, которые демонстрируют обогащение рассчитанной таким образом «остаточной пыли» относительно

состава CI примерно в 13, 52 и 3 раза соответственно (Petaev, Wood, 2005). По этой причине при оценке обогащенных пылью составов ДПО в модели CWPI используются более низкие значения отношения пыль/газ (обычно в интервале 0,1–50) по сравнению с программой VAPORS (100–1000). Эти различия не носят принципиального характера, поскольку независимо от численного значения DEF или отношения пыль/газ достижение одинаковой степени окисленности конденсирующей системы требует близких валовых составов для исходного ДПО. Обе модели позволяют варьировать эти композиционные характеристики в широких пределах, учитывая, что повышение отношения пыль/газ в исходной системе смещает общее давление стабильности силикатного сплава в область пониженных значений (рис. 8).

Определенным преимуществом программы VAPORS по сравнению с кодом CWPI является возможность расчета состава конденсированной силикатной жидкости. Однако этот плюс не имеет решающего значения, если учесть, что основой подобных

Таблица 4

Относительные атомные распространенности элементов в идеальном газе солнечного состава, CI-компоненте (нормализовано на 10^6 атомов Si) и модельных составах, обогащенных «пылью» относительно состава Солнца

	AG89 (=I)	Dust (=CI)	«100 × CI»	«1000 × CI»	II	III
H	$2,79 \times 10^{10}$	$5,28 \times 10^6$	$2,84 \times 10^{10}$	$3,32 \times 10^{10}$	$7,32 \times 10^6$	$2,83 \times 10^6$
He	$2,72 \times 10^9$		$2,72 \times 10^9$	$2,72 \times 10^9$	$2,72 \times 10^5$	$2,72 \times 10^5$
C	$1,01 \times 10^7$	$7,56 \times 10^5$	$8,50 \times 10^7$	$7,65 \times 10^8$	$6,00 \times 10^6$	$1,01 \times 10^4$
N	$3,13 \times 10^6$	$5,98 \times 10^4$	$9,05 \times 10^6$	$6,28 \times 10^7$	$3,13 \times 10^2$	$3,13 \times 10^3$
O	$2,38 \times 10^7$	$7,63 \times 10^6$	$7,80 \times 10^8$	$7,65 \times 10^9$	$4,92 \times 10^7$	$3,71 \times 10^7$
F	$8,43 \times 10^2$	$8,43 \times 10^2$	$8,43 \times 10^4$	$8,43 \times 10^5$		
Ne	$3,44 \times 10^6$		$3,44 \times 10^6$	$3,44 \times 10^6$		
Na	$5,74 \times 10^4$	$5,74 \times 10^4$	$5,74 \times 10^6$	$5,74 \times 10^7$	$5,74 \times 10^4$	$5,74 \times 10^4$
Mg	$1,07 \times 10^6$	$1,07 \times 10^6$	$1,07 \times 10^8$	$1,07 \times 10^9$	$1,07 \times 10^6$	$1,07 \times 10^6$
Al	$8,49 \times 10^4$	$8,49 \times 10^4$	$8,49 \times 10^6$	$8,49 \times 10^7$	$8,49 \times 10^4$	$8,49 \times 10^4$
Si	$1,00 \times 10^6$	$1,00 \times 10^6$	$1,00 \times 10^8$	$1,00 \times 10^9$	$1,00 \times 10^6$	$1,00 \times 10^6$
P	$1,04 \times 10^4$	$1,04 \times 10^4$	$1,04 \times 10^6$	$1,04 \times 10^7$	$1,04 \times 10^4$	$1,04 \times 10^4$
S	$5,15 \times 10^5$	$5,15 \times 10^5$	$5,15 \times 10^7$	$5,15 \times 10^8$	$5,15 \times 10^5$	$5,15 \times 10^5$
Cl	$5,24 \times 10^3$	$5,24 \times 10^3$	$5,24 \times 10^5$	$5,24 \times 10^6$	$5,24 \times 10^3$	$5,24 \times 10^3$
Ar	$1,01 \times 10^5$		$1,01 \times 10^5$	$1,01 \times 10^5$		
K	$3,77 \times 10^3$	$3,77 \times 10^3$	$3,77 \times 10^5$	$3,77 \times 10^6$	$3,77 \times 10^3$	$3,77 \times 10^3$
Ca	$6,11 \times 10^4$	$6,11 \times 10^4$	$6,11 \times 10^6$	$6,11 \times 10^7$	$6,11 \times 10^4$	$6,11 \times 10^4$
Ti	$2,40 \times 10^3$	$2,40 \times 10^3$	$2,40 \times 10^5$	$2,40 \times 10^6$	$2,40 \times 10^3$	$2,40 \times 10^3$
Cr	$1,35 \times 10^4$	$1,35 \times 10^4$	$1,35 \times 10^6$	$1,35 \times 10^7$	$1,35 \times 10^4$	$1,35 \times 10^4$
Mn	$9,55 \times 10^3$	$9,55 \times 10^3$	$9,55 \times 10^5$	$9,55 \times 10^6$	$9,55 \times 10^3$	$9,55 \times 10^3$
Fe	$9,00 \times 10^5$	$9,00 \times 10^5$	$9,00 \times 10^7$	$9,00 \times 10^8$	$9,00 \times 10^5$	$9,00 \times 10^5$
Co	$2,25 \times 10^3$	$2,25 \times 10^3$	$2,25 \times 10^5$	$2,25 \times 10^6$	$2,25 \times 10^3$	$2,25 \times 10^3$
Ni	$4,93 \times 10^4$	$4,93 \times 10^4$	$4,93 \times 10^6$	$4,93 \times 10^7$	$4,93 \times 10^4$	$4,93 \times 10^4$

Примечания. AG89 – состав Солнца по (Anders, Grevesse, 1989), который использовался нами в качестве состава I (табл. 5 и 6). Составы «100 × CI» и «1000 × CI» представляют расчеты состава ДПО по методике (Ebel, Grossman, 2000): $C_{ДПО} = (DEF - 1)C_{пыль} + C_{AG89}$. Составы II и III представляют варианты с различными пропорциями «условно солнечных» компонентов по методике (Wood, Hashimoto, 1993; Petaev et al., 2003): II – пропорции пыль/«органика»/газ/лед = 1/1/0,0001/0,0001; III – пропорции пыль/органика/ газ/лед = 1/0,001/0,0001/0,001.

расчетов является модель активности компонентов расплава MELTS, реалистичность которой даже в калибровочном диапазоне температур (ниже ликвидуса базальт-перидотитовых систем) вызывает вопросы у самих авторов (Ghiorso et al., 2002). Программа CWPI выглядит привлекательно в плане проведения конденсационных расчетов в условиях частичной или полной изоляции конденсированного материала (табл. 2). Для первых численных экспериментов по термическому восстановлению конденсатов ДПО мы остановили свой выбор на модели CWPI, программный код которой был любезно предоставлен М. И. Петаевым.

Эволюция состава расплава и металла при термовосстановлении

Модельные расчеты проводились в два этапа. Сначала по программе CWPI были оценены составы

«солнечных» конденсатов для разных температур конденсации и газопылевого отношения, затем составы этих модельных конденсатов использовались в программе МЕТЕОМОД при моделировании их нагрева и восстановления выше ликвидусных температур.

Расчеты по конденсации включали задание P - T параметров в солнечной небуле для области вероятного хондробразования (соотношений пыль–газ) и валового состава конденсирующей системы. Давление в небуле по оценкам разных авторов находится в пределах 10^{-4} – 10^{-3} атм, а его вариации в этом диапазоне не сильно сказываются на порядке конденсации, за исключением реверсии «оливин – металл» (рис. 7). В наших расчетах принималось $P = 10^{-4}$ атм (см., например, Дорофеева, Макалкин, 2004). Ключевой момент – задание исходного состава ДПО. Собственно «идеальный солнечный состав» подразумевает использование одной из двух популярных моделей –

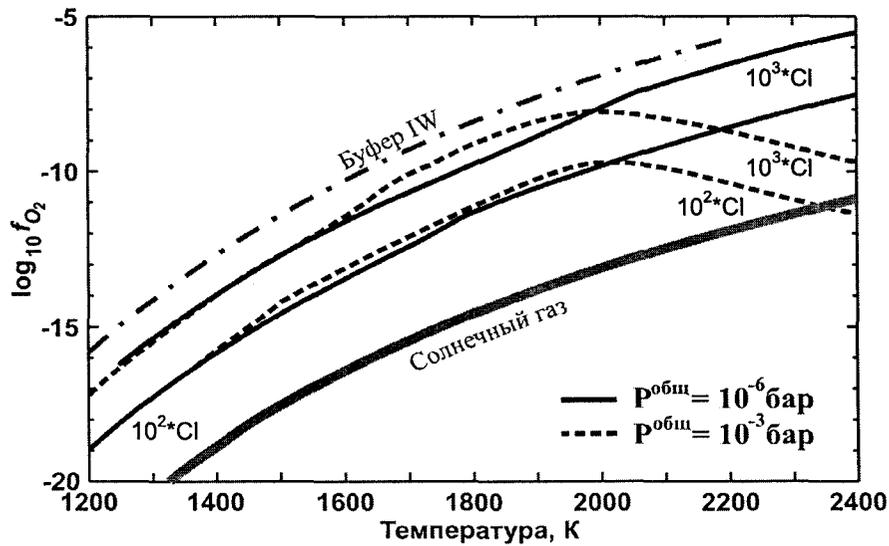


Рис. 9. Вариации летучести кислорода в зависимости от температуры равновесия «солнечного газа» с конденсатами ДПО. Результаты расчетов по программе VAPORS при двух давлениях для двух «солнечных» составов, различающихся коэффициентом обогащения «пылью» – DEF (100× и 1000×), по данным (Ebel, Grossman, 2000)

Таблица 5

Минеральный состав модельных конденсатов, рассчитанный при помощи программы CWPI (Petaev et al., 2003; Petaev, Wood, 2005)

Мас. %	I		II		III		
	1000 К	800 К	1000 К	800 К	1200 К	900 К	800 К
OI	25,65	15,48	4,74	6,02	46,44	41,00	43,08
Металл	32,22	31,34	1,27	17,60	24,66	7,70	7,04
Orx	31,77	42,00	–	29,53	12,60	12,76	10,88
Srx	2,60	2,84	–	–	2,83	3,02	3,37
Плагиоклаз	7,45	6,69	–	7,93	10,31	9,71	10,10
Шрейберзит	–	0,87	–	0,67	–	–	–
Периклаз	–	–	9,04	–	–	–	–
Шпинель	–	0,67	3,77	–	–	0,72	0,78
Сульфид (куб. мод.)	–	–	15,75	5,59	–	–	–
Fe–Ni–сульфид	–	–	–	9,12	–	23,27	23,31
CaS	–	–	2,75	1,50	–	–	–
Графит	–	–	13,61	21,33	–	–	–
Силициды (Me/Si)	–	–	48,48	–	–	–	–
β-кристобалит	–	–	–	–	0,71	–	–
Витлокит	–	–	–	–	–	–	0,85
Другие фазы	≤ 0,31	≤ 0,11	≤ 0,59	≤ 0,71	≤ 2,45	≤ 1,82	≤ 0,59

Примечания. I–III – см. модельные составы ДПО в табл. 4. Приведены только фазы, количество которых в модельных конденсатах составляет не менее 0,5 мас. %.

(Anders, Grevesse, 1989) и (Lodders, 2003). Однако этот наиболее примитивный (усредненный по небуле) состав солнечного вещества можно варьировать за счет пропорций пыли и газа как «условных солнечных компонентов». При помощи программы CWPI мы получили и исследовали три варианта протохондритового источника на основе данных (Anders, Grevesse, 1989): (I) канонический состав Солнца (AG89)

с ненарушенными пропорциями «условно солнечных» компонентов и два сильно обогащенных пылевой составляющей – (II) с относительно высоким (пропорции пыль/«органика»/газ/лед = 1/1/0,0001/0,0001) и (III) пониженным содержанием углерода (пыль/органика/газ/лед = 1/0,001/0,0001/0,001). Содержание газа в составах II и III было понижено на четыре порядка (табл. 4). Температуры конденсации для этих

Таблица 6

Химический состав модельных конденсатов и бедного металлом LL-хондрита в приближении полного окисления железа и никеля

Мас. %	I		II		III			STS
	1000 К	800 К	1000 К	800 К	1200 К	900 К	800 К	
SiO ₂	31,67	32,99	33,77	32,69	32,77	32,66	32,66	40,78
TiO ₂	0,11	0,11	0,11	0,10	0,10	0,10	0,10	0,11
Al ₂ O ₃	2,58	2,38	2,46	2,35	2,36	2,35	2,35	2,38
«FeO»	35,38	35,51	36,75	35,18	35,26	35,16	35,13	26,01
MnO	0,01	0,01	0,35	0,37	0,36	0,37	0,37	0,32
MgO	25,43	23,77	21,63	23,56	23,61	23,53	23,53	25,31
CaO	2,05	1,88	1,95	1,86	1,87	1,86	1,86	1,93
Na ₂ O	0,00	0,02	0,00	0,88	0,79	0,95	0,96	1,00
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,04	0,03	0,05	0,08	-
P ₂ O ₅	0,13	0,39	0,31	0,40	0,27	0,40	0,40	0,22
Cr ₂ O ₃	0,47	0,56	0,58	0,56	0,56	0,56	0,56	0,58
«NiO»	2,15	2,02	2,09	2,00	2,00	2,00	2,00	1,35
T _{Ol} , °C	1595	1587	1568	1567	1558	1558	1558	1552

Примечания. I–III – см. модельные составы ДПО и продуктов их конденсации в табл. 4. Содержания оксидов железа и никеля рассчитывались на основе состава модельных конденсатов (табл. 5) как «FeO» = FeO + Fe и «NiO» = NiO + Ni. Состав STS отвечает валовому составу LL-хондрита Saint Severin по данным (Jurewicz et., 1995). Температура силикатного ликвидуса оценивалась при помощи OI-термометров, использованных в программе МЕТЕОМОД (Ariskin et al., 1997): содержание NiO в расплавах при этом не учитывалось.

составов варьировали в интервале 800–1200 К (табл. 5). При заданных параметрах вычислений легколетучие компоненты (СО, СО₂, Н₂О, соединения серы, азота и щелочных металлов) концентрируются главным образом в газовой фазе, а средний минеральный состав расчетных конденсатов можно рассматривать как модель протоисточника силикатных хондр и металла, в разной степени обедненного летучими.

Представляет интерес сопоставление минеральных характеристик этих продуктов конденсации (табл. 5). В случае «солнечного состава» I они представлены смесью металла (примерно треть) и силикатов. Для углеродистого состава II отмечаем резко восстановленный характер системы, содержащей графит и силициды металлов. В продуктах конденсации наиболее обогащенного пылевой компонентой состава III доминирует оливин (41–46 мас. %) и металл-сульфидная смесь (вместе 25–30 %) при достаточно устойчивых пропорциях *Orx*, *Srx* и плагиоклаза. Подобные минеральные составы рассматриваются нами как наиболее вероятные модельные системы для протохондритового источника. Результаты пересчета этих минеральных составов (табл. 5) на весовые содержания 12 «петрогенных» оксидов приведены в табл. 6. Устойчивость этих «петрохимических» характеристик не удивительна – по существу они представляют продукт виртуального окисления силикатной составляющей солнечного вещества. Для сравнения в последней колонке табл. 6 приведен состав LL-хондрита Saint Severin, являющегося одним из наиболее примитивных обыкновенных хондритов (Jurewicz et., 1995). Очевидно, что состав это-

го LL-хондрита носит признаки раннего удаления из «солнечного состава» ~12 % металлической фазы с субхондритовыми пропорциями Fe и Ni.

Для последующих расчетов и сравнений мы выбрали продукт конденсации состава III при 1200 К (927° С) и систему, отвечающую хондриту Saint Severin (табл. 6). Эти параметры использовались в качестве характеристик валового состава протохондритовых систем при расчетах с использованием «никелевой» версии программы МЕТЕОМОД.

Моделирование термовосстановления начинается с расчета двух температур, отвечающих равновесию оливин – расплав (T_{Ol}) и металл – расплав (T_M) при произвольном значении $\lg f_{O_2}$. Поскольку режим термического восстановления реализуется в надликвидусной области исходной системы, важно подобрать такое значение летучести кислорода, чтобы разница между температурой равновесия металла и ликвидусом оливина $T_M - T_{Ol} > \varepsilon_T$ (где $\varepsilon_T > 0$ порядка первых градусов). При выполнении этого условия и постоянном $\lg f_{O_2}$ стартуют расчеты в режиме термовосстановления, когда температура растет по мере выделения металла переменного состава (см. траекторию II на рис. 2б). Для состава III (1200 К) в табл. 6 было подобрано $\lg f_{O_2} = -6,70$ ($T_{Ol} = 1558^\circ \text{C}$), для STS – $\lg f_{O_2} = -7,00$ ($T_{Ol} = 1552^\circ \text{C}$). Эти начальные параметры отвечают редокс-условиям ~IW + 1; начиная с температуры ~1740° С обе системы эволюционируют в условиях, более восстановительных по сравнению с буфером железо–востит. Это хорошо согласуется с данными по прямым измерениям летучести кислорода в разных типах обыкновенных

хондритов (Brett, Sato, 1984; McSween, Labotka, 1993), см. сводку (Schaefer, Fegley, 2007). В результате этих вычислений с шагом 1 мас. % получаем набор составов «хондробразующих» жидкостей, равновесных при разных температурах с определенным количеством металлической фазы.

На рис. 10 показаны ковариации состава остаточных расплавов, равновесного состава и количества восстановленного металла для выбранных исходных составов в процессе термовосстановления. Для сравнения приведены оценки среднего состава для трех главных типов обыкновенных хондритов по данным (Schaefer, Fegley, 2007). Обе модельные системы охватывают широкий спектр температур (~1560–2200° C) и степени восстановленности исходных конденсатов, продукты плавления которых закономерно меняются в зависимости от пропорции выделенного металла. Для главных оксидных компонентов расчетные траектории демонстрируют монотонные тренды эволюции, связанные с обеднением расплава FeO и комплементарным накоплением остальных компонентов. Это очевидный результат. Отметим только – если обыкновенные хондриты рассматривать как смесь продуктов термовосстановления из расплава (хондры и металл) и примитивного конденсированного материала (матрица), то составы, подобные хондриту Saint Severin, достаточно хорошо аппроксимируют состав этого исходного вещества.

Интересны данные о соотношении состава и количества металла (рис. 10). В обоих случаях высокое содержание NiO и повышенная летучесть кислорода (~IW+1) вначале приводят к выделению высоконикелистой фазы с содержанием Ni около 90 %. Однако уже при 5 % восстановленного металла имеем содержание Ni около 30 %, которое монотонно снижается в направлении «солнечного» соотношения Ni/Fe (табл. 6). Это нетривиальный результат, основанный на термодинамической модели Fe-Ni-сплавов (Tomiska, Neckel, 1985), экспериментальных данных о растворимости Fe и Ni в силикатных системах и $T-f_{O_2}$ -режиме термовосстановления. Генетическое значение этих реконструкций рассмотрено ниже.

Обсуждение результатов

Эксперименты по плавлению возможных протохондритовых материалов (Cohen et al., 2004; Cohen, Hewins, 2004), результаты численного моделирования конденсационных процессов в небуле (см. выше) и данные локальных химических анализов для силикатных хондр и зерен металла в наиболее примитивных хондритах позволили приблизиться к оценке параметров ДПО в областях хондробразования и обозначить геохимические противоречия при формулировке различных гипотез их формирования (Connolly et al., 2001; Campbell et al., 2005).

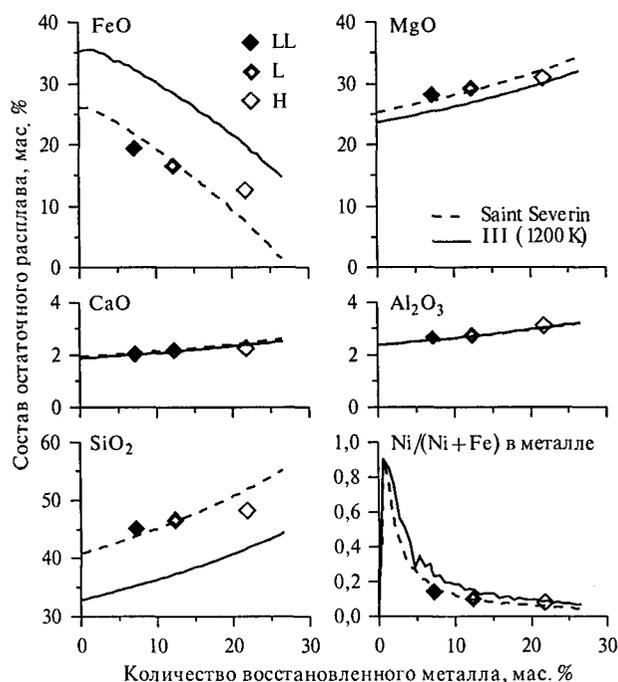


Рис. 10. Результаты моделирования термического восстановления металла из расплавов возможных протохондритовых источников. Исходные материалы включали модельный конденсат из газа «солнечного состава» (состав III при 1200 K) и источника, отвечающего примитивному LL-хондриту Saint Severin (STS), см. табл. 4–6. Расчеты проводились при температурах выше силикатного ликвидуса и $P = 1$ атм на основе обновленной версии программы METEОМОД (2006–2008): «шаг восстановления» 0,5 мас. %, $\lg f_{O_2} = \text{const}$ (-6,70 для III-1200 и -7,00 для STS). Средние составы типов LL, L и H обыкновенных хондритов – по данным (Schaefer, Fegley, 2007). Температурный интервал восстановленных расплавов ~1560–2200° C

Для металлической фазы предложено около десятка генетических схем, учитывающих:

- (1) конденсацию из солнечной небулы в твердую (Grossman, Wasson, 1985; Jones, 1994; Campbell et al., 2005) или жидкую (Ebel, Grossman, 2000; Varela et al., 2006) фазы;
- (2) восстановление FeO из протохондритового расплава за счет реакций с углеродом (Hanon et al., 1998; Connolly et al., 2001), водородом (Sears et al., 1996; Cohen, Hewins, 2004) или путем термического восстановления (Арискин и др., 1997; Ariskin et al., 2006);
- (3) выделение металла в результате десульфуризации сульфида железа (см., например, Zanda et al., 1994);
- (4) реконденсацию Fe⁰ за счет материала, выделенного ранее при испарении хондробразующих расплавов (для CR2 хондритов – Connolly et al., 2001);
- (5) ударное воздействия на протохондритовый источник (Kallemeyn et al., 2001; Campbell et al., 2002);
- (6) восстановление из силикатов в процессах метаморфизма на родительском теле хондритов (Lee et al., 2002);
- (7) присутствие первичного (pre-existed) металла.

Крупномасштабные процессы хондробразования и формирования металла включают механизмы конденсации ДПО и выделения Fe-Ni-сплавов из высокотемпературных протохондровых расплавов. Главным аргументом в пользу конденсационного происхождения металла в хондритах являются примитивные (солнечные) соотношения Co/Ni в конденсированном материале, которые были предсказаны по результатам первых расчетов конденсации газа солнечного состава (*Grossman, Olsen, 1974*), и слабофракционированные спектры сидерофильных элементов, преобладающие в зернах металла из типоморфных образцов обыкновенных хондритов (*Krot et al., 2003; Campbell et al., 2005*). В последние годы привлекли внимание результаты исследований распределения сидерофильных элементов, полученные для углистых хондритов «CR-семейства», которые характеризуются незначительной степенью метаморфизма и высоким содержанием металлической фазы (*Kong, Palme, 1999; Connoly et al., 2001; Campbell et al., 2002; Campbell, Humayun, 2003, 2004*). В эту группу входят хондриты типа Ренаццо (собственно CR – *Weisberg et al., 1993*), CH (*Bischoff et al., 1993*) и бенкуббиниты (подтипы CB_a и CB_b – *Weisberg et al., 2001*). Эти объекты интересны тем, что сидерофильные элементы проявляют в них не только незначительные отклонения геохимических отношений от примитивных (солнечных) характеристик, но в ряде случаев демонстрируют комплементарность химического состава силикатных хондр и количества металлической фазы (*Connoly et al., 2001*). Данные по составу металла в бенкуббинитах и хондрите Grosvenor Mountains 95551 определенно указывают на невозможность объяснения полного спектра их геохимических характеристик в рамках модели конденсации из газовой в твердую фазу (*Campbell et al., 2002; Campbell, Humayun, 2003*).

Модели, учитывающие важную роль высокотемпературных хондробразующих расплавов, оперируют не только геохимическими отношениями, но учитывают также физические ограничения, основанные на структурных наблюдениях и оценке физико-химических параметров разделения в системе «силикат – металл». Эти ограничения включают несколько принципиальных наблюдений (*Connoly et al., 2001*):

(1) округлые формы и магматические структуры большинства хондр указывают, что они кристаллизовались из расплавленных капель;

(2) металл в силикатных хондрах также представлен изометричными глобулами или выполняет интерстиции между границами силикатных зерен – это свидетельство присутствия несмесимого металлического расплава;

(3) наличие жидкого Fe-Ni-сплава ($\leq 10\%$ Ni в металле) позволяет ввести ограничения на минимальную температуру гетерогенной хондробразующей системы – около 1510°C (*Swartzendruber et al., 1991*);

(4) с этой оценкой согласуются результаты экспериментов по плавлению хондр и расчетов их ликвидусных температур, указывающие на интервал $\sim 1550\text{--}1800^\circ\text{C}$ (см., например, *Cohen et al., 2000*).

Тот факт, что силикатные хондры и металл внутри хондр существовали в виде несмешивающихся расплавов, указывает на неизбежность эффективного разделения сидерофильных элементов. Геохимическим признаком такого фракционирования могут являться данные о зависимости валового состава силикатных хондр от количества присутствующего в них металла. Результаты таких оценок для хондритов типа Ренаццо (CR2) показывают, что хондры, обедненные металлом, оказываются обеднены сидерофильными элементами, независимо от их летучести (*Connoly et al., 2001*). Остается проблема устойчивых «нефракционированных» (солнечных) отношений Os/Ir, Ni/Fe, Co/Ni, Pt/Fe и др., которые характерны для центральных частей большинства металлических зерен (*Campbell et al., 2005*). Экспериментальные данные, полученные при $P = 1$ атм в условиях низкой фугитивности кислорода ($\lg f_{\text{O}_2} \leq -10$), указывают, что коэффициенты разделения «металл – силикат» в высокотемпературных «базальтовых» и «хондритовых» системах составляют $D_{\text{M-Sil}} \sim 10^2\text{--}10^3$ для умеренно сидерофильных элементов (Co, Ni) и достигают $D_{\text{M-Sil}} \sim 10^4$ для высокосидерофильных платиноидов (*Schmitt et al., 1989; Walter et al., 2000; Righter, 2003*). На основании этих данных предсказывались высокие содержания сидерофильных элементов в металле и фракционированный спектр распределения относительно «исходного» содержания железа в CI-хондритах. Преобладание в хондритах металлических зерен с содержанием около 5–5,5 % никеля (Fe/Ni ~ 18) как будто противоречит этим оценкам, см. «солнечный» состав в табл. 4.

Между тем элементарный анализ законов разделения в системе «металл – силикат» дает очевидное объяснение этому противоречию. Рассмотрим 1 моль силикатной системы, содержащей некоторое количество оксидов Fe и Ni ($[\text{SiO}_2] + \dots + [\text{FeO}] + [\text{NiO}] + \dots = 1$ моль). Представим, что эта система разделена на f молей металла ($X_{\text{Ni}} + X_{\text{Fe}} = 1$) и $(1 - f)$ молей силикатного расплава с содержанием X_{FeO} и X_{NiO} . Уравнения баланса сидерофильных элементов для этой гетерогенной смеси:

$$[\text{FeO}] = (1 - f) X_{\text{FeO}} + f X_{\text{Fe}}, \quad (9a)$$

$$[\text{NiO}] = (1 - f) X_{\text{NiO}} + f X_{\text{Ni}}. \quad (9b)$$

В случае высоких коэффициентов распределения Ni между металлом и расплавом ($D_{\text{Ni}} \sim 10^3 \gg 0$) можно принять, что практически весь никель сконцентрирован в металле, т. е. справедливо $(1 - f)X_{\text{NiO}} \sim 0$:

$$1 / X_{\text{Ni}} = f / [\text{NiO}]. \quad (10)$$

С учетом стехиометрии выразим отношение Fe/Ni в металле как

$$X_{Ni}/X_{Fe} = X_{Ni} / (1 - X_{Ni}) = 1 / (1/X_{Ni} - 1). \quad (11)$$

Подстановка (10) в (11) дает прогнозный состав металлической фазы:

$$X_{Ni}/X_{Fe} = X_{Ni} / (1 - X_{Ni}) = 1 / (f/[NiO] - 1). \quad (12)$$

Уравнение (12) показывает, что вследствие высокой сидерофильности никеля состав равновесного металла не зависит от исходного содержания железа в системе, а определяется количеством восстановленной фазы f и содержанием NiO в источнике. Общее содержание железа служит ограничением $f \leq [FeO]$, которое в верхнем пределе отвечает полному восстановлению металла $f_{max} = [FeO]$. Если для примитивного, но окисленного «солнечного конденсата» принять $[FeO] \sim 0,352$ и $[NiO] \sim 0,02$ (табл. 6), то в случае максимальной степени восстановления получаем состав металла с отношением Ni/Fe $\sim 0,06$, которое близко хондритовому. Этот оценочный расчет демонстрирует, что наблюдаемый примитивный характер состава металлических зерен в хондритах не только не противоречит концепции восстановления из расплава, но, напротив, является прямым следствием разделения в системе «металл – силикат» при условии высокой степени протекания реакции (2). Эта логика, очевидно, применима к другим высоко-сидерофильным элементам, распределение которых также можно описать при помощи уравнений (10–12). Таким образом, могут найти объяснение отчетливые корреляции и выдержанность космохимических отношений в металле для низко- и умереннолетучих сидерофильных элементов – это также следствие высокой степени восстановления силикатных хондр. Косвенным подтверждением этой закономерности служат определения состава оливина в силикатных хондрах, которые обычно указывают на форстерит, содержащий не более 1–2 мол. % *Fa* (Krot et al., 2003). В этой связи представляются крайне важными данные по составам силикатных минералов в хондритах «CR-семейства», где содержание Ni в отдельных зернах металла достигает 8–12 % (Connolly et al., 2001; Campbell, Humayun, 2003). Такой состав можно рассматривать как указание на неполное восстановление металла из исходных расплавов и ожидаемый более железистый состав соответствующей силикатной матрицы.

Это обсуждение демонстрирует, что несмотря на предварительный характер полученных результатов предложенная концепция термического восстановления металла предлагает новые пути решения традиционных проблем метеоритики. Экспериментальные данные по плавлению гипербазитовых материалов, термодинамический анализ условий восстановления переходных металлов и представленные выше модельные построения (рис. 10) указывают на неизбежность образования металлической фазы из силикатного материала практически в любом высокоэнергетическом процессе, температура в котором

превышает 1500–2000° С. Если транслировать этот вывод на процессы образования первичных силикатных хондр и металлических глобул в солнечной небуле, то в качестве реальных физических механизмов предлагаются: (1) воздействие ударных волн на ДПО в результате взрыва сверхновой, (2) абляционный и/или аэродинамический нагрев при аккреции протопланетарного диска, (3) гроззовые разряды в газопылевом облаке и (4) газодинамический ударный нагрев при столкновениях газовых струй разной плотности и температуры (Rubin, 2000). Подобные процессы можно рассматривать как «импульсные» – в том смысле, что характерное время их протекания не превышает долей секунды или первых минут. Можно заметить, что для практически полного восстановления металла при проведении экспериментов Кинга (King, 1983) было достаточно нагреть источник от 1400 до 3000° С за одну минуту. Хронология событий хондритообразования в высокотемпературных процессах отвечает временному интервалу порядка 2 млн лет – от формирования САI до появления первых планетезималей (Trieloff, Palme, 2006). Рассмотренный механизм термовосстановления металла на самых ранних этапах эволюции газопылевого облака не противоречит W-Hf-систематике метеоритного вещества, согласно которой железные метеориты и металл хондритов имеют низкие значения $\epsilon(^{182}W)$, от –4 до –3, при отношении Hf/W ≈ 0 (Jones, Palme, 2000).

Выводы

Мы привели экспериментальные доказательства (Бармина и др., 1974; King, 1982, 1983; Yakovlev et al., 1985; Яковлев и др., 1987, 2003), термодинамические аргументы (Арискин и др., 1997) и модельные построения (Арискин et al., 2006; Yakovlev et al., 2008) в пользу того, что главной причиной различий в степени восстановления металла и сопряженной эволюции состава силикатных хондр являлись вариации интервала температур при разогреве протохондритовых систем выше ликвидуса оливина (рис. 2 и 3). Таким образом, образование комплементарных хондр и металла как главных компонентов обыкновенных хондритов можно рассматривать в контексте скоротечного процесса дифференциации, в котором масштабы разделения вещества можно напрямую связать со степенью (эффективностью) температурного воздействия. Численное моделирование траекторий термовосстановления из хондритовых и протохондритовых расплавов проводилось в приближении $\lg f_{O_2} = \text{const}$, что подразумевает отсутствие существенных вариаций состава газовой среды в условиях импульсного нагрева. Однако эта схема не обязательно предполагает постоянную летучесть кислорода. Для проявления эффектов термовосстановления металла возможны вариации $\lg f_{O_2}$ в условиях протосолнеч-

ной небулы, которые отвечают более пологому наклону зависимости $\lg f_{O_2}$ от обратной температуры по сравнению с буфером Fe–FeO (рис. 2). Это позволяет «перебросить мостик» от моделей конденсации ДПО к моделям термовосстановления – путем варьирования пропорции пылевой компоненты в системе (см. выше) и поиска оптимальных начальных условий конденсации для реализации последующих хондробразующих процессов. Наличие восстановительного агента в этой схеме не играет решающей роли. Присутствие углерода и водорода может сводиться к связыванию кислорода, образующегося в результате термического восстановления системы. Это одно из главных следствий предложенной концепции хондробразования.

Приведенные в статье результаты моделирования термического восстановления конденсатов из газо-пылевого облака представляют первую попытку в космохимии и метеоритике. Вычисления проводились на минеральных составах – продуктах конденсации солнечной небулы при 800–1200 К, которые были рассчитаны с использованием модели (Petaev, Wood, 2005 – код CWPI). Эти модельные конденсаты подвергались «численному плавлению» выше оливникового ликвидуса при ~1550–2100° С и $\lg f_{O_2} \approx -7$. При этом наблюдалось накопление металла, в результате которого сформировалась последовательность расплавов, обедненных FeO и обогащенных SiO₂ на фоне роста магнезиальности системы. Это ожидаемый результат. Нетривиальные следствия проведенных расчетов касаются модельных соотношений между количеством (мас. %) и составом (Ni/(Ni + Fe)) металлической фазы. Они оказались идентичны или близки наблюдаемым характеристикам металла в типах LL, L и H обыкновенных хондритов (рис. 10). Полученный результат рассматривается как свидетельство реалистичности процессов импульсного нагрева протохондритового материала, которые приводили к образованию первичных металлических фаз и комплементарных силикатных глобуль разного состава.

Построение подобных полигенетических моделей открывает возможности для систематического изучения влияния состава и P - T - f_{O_2} -параметров ДПО (включая пропорции пыль/газ, степень «фракционности» и кинетические эффекты конденсации), а также масштабов перегрева ранее конденсированных материалов на составы комплементарных металла и расплава («протосиликатных хондр»). Полученные результаты можно использовать для построения более «продвинутых» моделей, учитывающих возможность многократного нагрева исходных материалов и смешения продуктов термовосстановления и конденсации. Очевидно, что здесь необходимо учитывать и процессы испарительной дифференциации, предусмотрев возможность учета эффектов различного испарения петрогенных оксидов и микроэлементов при нагревании конденсатов (Alexander, 2004) и охлаждении хондр. Таким образом, в перспективе пред-

ставляется реальным численное моделирование широкого спектра обыкновенных и CR-хондритов, различающихся по степени восстановленности металла и другим петролого-геохимическим характеристикам.

Литература

- Арискин А. А., Бармина Г. С. (2000) Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм / Ред. И. Д. Рябчиков. М.: Наука. 363 с.
- Арискин А. А., Борисов А. А., Бармина Г. С. (1992) Моделирование равновесия железо-силикатный расплав в базальтовых системах // Геохимия. № 9. С. 1231–1240.
- Арискин А. А., Яковлев О. И., Борисов А. А. (1997) О возможности термовосстановления металла при нагревании хондритовых расплавов // Материалы сем. по эксперим. минералогии, петрологии и геохимии. М.: ГЕОХИ.
- Бармина Г. С., Ярошевский А. А., Шеалеевский И. Д. (1974) Распределение Si, Mg, Mn, Ca и Cr между кристаллами оливина и перидотитовым расплавом (по экспериментальным данным) // Геохимия. № 5. С. 773–789.
- Борисов А. А., Шапкин А. И. (1989) Новое эмпирическое уравнение зависимости отношения Fe^{3+}/Fe^{2+} в природных расплавах от их состава, летучести кислорода и температуры // Геохимия. № 6. С. 892–898.
- Дорофеева В. А., Макалкин А. Б. (2004) Эволюция ранней Солнечной системы. Космохимические и физические аспекты. М.: URSS. 264 с.
- Симошенко А. Н. (1985) Астероиды. М.: Наука. 201 с.
- Френкель М. Я., Ярошевский А. А., Арискин А. А., Бармина Г. С., Коптев-Дворников Е. В., Киреев Б. С. (1988) Динамика внутрикамерной дифференциации базитовых магм. М.: Наука. 216 с.
- Шапкин А. И., Сидоров Ю. И. (2004) Термодинамические модели в космохимии и планетологии. М.: URSS. 331 с.
- Яковлев О. И., Диков Ю. П., Герасимов М. В., Влотска Ф., Хут Й. (2003) Экспериментальное изучение факторов, определяющих состав стекол лунного реголита // Геохимия. № 5. С. 467–481.
- Яковлев О. И., Маркова О. М., Белов А. Н., Семенов Г. А. (1987) Об образовании металлической формы железа при нагревании хондритов // Метеоритика. Вып. 46. С. 104–118.
- Alexander C. M. O'D. (2004) Chemical equilibrium and kinetic constraints for chondrule and CAI formation conditions // Geochim. Cosmochim. Acta. Vol. 68. P. 3943–3969.
- Anders E., Grevesse N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar // Geochim. Cosmochim. Acta. Vol. 53. P. 197–214.
- Ariskin A. A., Borisov A. A., Petaev M. I. (1996) Calculating metal-silicate equilibria in meteoritic igneous systems // Abs. LPSC XXVII (Houston). Pt 1. P. 37–38.
- Ariskin A. A., Petaev M. I., Borisov A. A., Barmina G. S. (1997) METEOMOD: a numerical model for the calculation of melting-crystallization relationships in meteoritic igneous systems // Meteoritics Planet. Sci. Vol. 32. № 1. P. 123–133.
- Ariskin A. A., Yakovlev O. I., Barmina G. S., Bychkov K. A. (2006) Modeling thermal reduction of chondritic melts producing metallic iron and residual silicate systems // Abs. 69th Meteoritical meeting (Zurich). #5009.

- Berman R. G. (1988) Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ // *J. Petrol. Vol.* 29. P. 445–522.
- Bischoff A., Palme H., Schultz L., Weber D., Weber H. W., Spettel B. (1993) Acfer 182 and paired samples, an iron-rich carbonaceous chondrite: Similarities with ALH85085 and relationship to CR chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta. Vol.* 57. P. 2631–2648.
- Borisov A. A., Ariskin A. A. (1996) Fe and Ni solubility in silicate melts equilibrated with metal // *Abs. LPSC XXVII (Houston). Pt 1. P.* 133–134.
- Bouhijf M. A., Besson P., Courtial P., Gerardin C., Navrotsky A., Richet P. (2007) Thermochemistry and melting properties of basalt // *Contrib. Mineral. Petrol. Vol.* 153. P. 689–698.
- Brett R., Sato M. (1984) Intrinsic oxygen fugacity measurements on seven chondrites, a pallasite, and a tektite and the redox state of meteorite parent bodies // *Geochim. Cosmochim. Acta. Vol.* 48. P. 111–120.
- Bychkov K. A., Ariskin A. A., Borisov A. A. (2006) Thermodynamic modeling of precipitation of Fe-Ni-metal in superliquidus chondritic systems // *Abs. 69th Meteoritical meeting (Zurich). #5010.*
- Campbell A. J., Humayun M. (2003) Formation of metal in Grosvenor Mountains 95551 and comparison to ordinary chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta. Vol.* 67. P. 2481–2495.
- Campbell A. J., Humayun M. (2004) Formation of metal in the CH chondrites ALH 85085 and PCA 91467 // *Geochim. Cosmochim. Acta. Vol.* 68. P. 3409–3422.
- Campbell A. J., Humayun M., Weisberg M. K. (2002) Siderophile element constraints on the formation of metal in the metal-rich chondrites Bencubbin, Weatherford, and Gujba // *Geochim. Cosmochim. Acta. Vol.* 66. P. 647–660.
- Campbell I. H., Naldrett A. J., Roeder P. L. (1979) Nickel activity in silicate liquids: some preliminary results // *Can. Mineral. Vol.* 17. P. 495–505.
- Campbell A. J., Zanda B., Perron C., Meibom A., Petaev M. I. (2005) Origin and Thermal History of Fe-Ni-Metal in Primitive Chondrites // *Chondrites and the Protoplanetary Disk / Eds. A. N. Krot, E. R. D. Scott, and B. Reipurth. ASP Conference Series. Vol.* 341. P. 407–431.
- Cohen B. A., Hewins R. H., Yu Y. (2000) Evaporation in the young solar nebula as the origin of «just-right» melting of chondrules // *Nature. Vol.* 406. P. 600–602.
- Cohen B. A., Hewins R. H. (2004) An experimental study of the formation of metallic iron in chondrules // *Geochim. Cosmochim. Acta. Vol.* 68. P. 1677–1689.
- Cohen B. A., Hewins R. H., Alexander C. M. O'D. (2004) The formation of chondrules by open-system melting of nebular condensates // *Geochim. Cosmochim. Acta. Vol.* 68. P. 1661–1675.
- Connolly H. C. Jr., Huss G. R., Wasserburg G. J. (2001) On the formation of Fe-Ni-metal in Renazzo-like carbonaceous chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta. Vol.* 65. P. 4567–4588.
- Doyle C. D., Naldrett A. J. (1986) Ideal mixing of divalent cations in mafic magma and its effect on the solution of ferrous oxide // *Geochim. Cosmochim. Acta. Vol.* 50. P. 435–443.
- Doyle C. D. (1988) Prediction of the activity of FeO in multi-component magma from known values in $[\text{SiO}_2-\text{KAlO}_2-\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8]-\text{FeO}$ liquids // *Geochim. Cosmochim. Acta. Vol.* 52. P. 1827–1834.
- Ebel D. S. (2005) Model evaporation of FeO-bearing liquids: application to chondrules // *Geochim. Cosmochim. Acta. Vol.* 69. P. 3183–3193.
- Ebel D. S., Grossman L. (2000) Condensation in dust-enriched systems // *Geochim. Cosmochim. Acta. Vol.* 64. P. 339–366.
- Ghiorso M. S., Sack R. O. (1995) Chemical mass transfer in magmatic processes IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid–solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures // *Contrib. Mineral. Petrol. Vol.* 119. P. 197–212.
- Ghiorso M. S., Hirschmann M. M., Reiners P. W., and Kress V. C. (2002) III, The pMELTS: A revision of MELTS for improved calculation of phase relations and major element partitioning related to partial melting of the mantle to 3 Gpa // *Geochim. Geophys. Geosyst. Vol.* 3 (5). doi: 10.1029/2001GC000217.
- Grossman L., Olsen E. (1974) Origin of the high-temperature fraction of C2 chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta. Vol.* 38. P. 173–187.
- Grossman J. N., Wasson J. T. (1985) The origin and history of the metal and sulfide components of chondrules // *Geochim. Cosmochim. Acta. Vol.* 49. P. 925–939.
- Hanon P., Robert F., Chaussidon M. (1998) High carbon concentrations in meteoritic chondrules // *Geochim. Cosmochim. Acta. Vol.* 62. P. 903–913.
- Holzheid A., Borisov A., Palme H. (1994) The effect of oxygen fugacity and temperature on solubilities of nickel, cobalt, and molybdenum in silicate melts // *Geochim. Cosmochim. Acta. Vol.* 58. P. 1975–1981.
- Jones R. H. (1994) Petrology of FeO-poor, porphyritic pyroxene chondrules in the Semarkona chondrite // *Geochim. Cosmochim. Acta. Vol.* 58. P. 5325–5340.
- Jones R. H., Palme H. (2000) Geochemical constraints on the origin of the Earth and Moon // *In Origin of the Earth and Moon / Eds. R. M. Canup and K. Righter. Tucson: University of Arizona Press. P.* 197–216.
- Jurewicz A. J. G., Mittlefehldt D. W., Jones J. H. (1995) Experimental partial melting of the St. Severin (LL) and Lost City (H) chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta. Vol.* 59. P. 391–408.
- Kallemeyn G. W., Rubin A. E., Wasson J. T. (2001) Compositional studies of Bencubbin dark silicate host and an OC clast: Relationships to other meteorites and implications for their origin // *Lunar Planet. Sci. Vol.* 32. #2070.
- King E. A. (1982) Refractory residues, condensates and chondrules from solar furnace experiments // *J. Geophys. Res. Vol.* 87. P. A429–434.
- King E. A. (1983) Reduction, partial evaporation, and spattering: possible chemical and physical processes in fluid drop chondrules formation // *Chondrules and their origin. P.* 180–187.
- Kong P., Ebihara M. (1997) The origin and nebular history of the metal phase of ordinary chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta. Vol.* 61. P. 2317–2329.
- Kong P., Palme H. (1999) Compositional and genetic relationship between chondrules, chondrule rims, metal, and matrix in the Renazzo chondrite // *Geochim. Cosmochim. Acta. Vol.* 63. P. 3673–3682.
- Krot A. N., Keil K., Goodrich C. A., Scott E. R. D., Weisberg M. K. (2003) Classification of meteorites // *Meteorites, Comets, and Planets (Treatise on Geochemistry). Oxford: Elsevier-Perigamon. Vol.* 1. P. 83–128.
- Lee M. S., Rubin A. E., Wasson J. T. (1992) Origin of metallic Fe-Ni in Renazzo and related chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta. Vol.* 56. P. 2521–2533.
- Libourel G., Krot A. N., Tissandier L. (2006) Role of gas-melt interaction during chondrule formation // *Earth Planet. Sci. Lett. Vol.* 251. P. 232–240.

- Lodders K. (2003) Solar system abundances and condensation temperatures of the elements // *Astrophys. J.* Vol. 591. P. 1220–1247.
- McSween Jr. H. Y., Labotka T. C. (1993) Oxidation during metamorphism of the ordinary chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 57. P. 1105–1114.
- Myers J., Eugster H. P. (1983) The system Fe-Si-O: oxygen buffer calibrations to 1,500 K // *Contrib. Mineral. Petrol.* Vol. 82. P. 75–90.
- Nagahara H. (1986) Reduction kinetics of olivine and oxygen fugacity environment during chondrule formation // *Abs. 17th Lunar Planet. Sci. Conf.* P. 595–596.
- Petaev M. I., Wood J. A. (2005) Meteoritic constraints on temperatures, pressures, cooling rates, chemical compositions, and modes of condensation in the solar nebula // *Chondrites and the protoplanetary disk* / Eds. A. N. Krot, E. R. D. Scott, and B. Reipurth. *ASP Conf. Ser.* Vol. 341. P. 373–406.
- Petaev M. I., Wood J. A., Meibom A., Krot A. N., Keil K. (2003) The ZONMET thermodynamic and kinetic model of metal condensation // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 67. P. 1737–1751.
- Prior G. T. (1916) On the genetic relationship and classification of meteorites // *Miner. Magazine.* Vol. 18. P. 26–43.
- Righter K. (2003) Metal – silicate partitioning of siderophile elements and core formation in the early Earth // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* Vol. 31. P. 135–174.
- Roeder P. L. (1974) Activity of iron and olivine solubility in basaltic liquids // *Earth Planet. Sci. Lett.* Vol. 23. P. 397–410.
- Rubin A. E. (2000) Petrologic, geochemical and experimental constraints on models of chondrule formation // *Earth Sci. Rev.* Vol. 50. P. 3–27.
- Rubin A. E., Fegley B., Brett R. (1988) Oxidation state of chondrites // *Meteorites and the early solar system* / Eds. J. F. Kerridge and M. S. Matthews. Arizona: University of Arizona. P. 488–511.
- Schaefer L., Fegley B., Jr. (2007) Outgassing of ordinary chondritic material and some of its implications for the chemistry of asteroids, planets, and satellites // *Icarus.* Vol. 186. P. 462–483.
- Schmitt W., Palme H., Wanke H. (1989) Experimental determination of metal/silicate partition coefficients for P, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, MO, and W and some implications for the early evolution of the Earth // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 53. P. 173–185.
- Sears D. W. G., Huang S., Benoit P. H. (1996) Open-system behavior during chondrule formation // *Chondrules and the Proto-planetary Disk* / Eds. R. H. Hewins, R. H. Jones, and E. R. D. Scott. Cambridge: Cambridge Univ. Press. P. 221–231.
- Snyder D. A., Carmichael I. S. E. (1992) Olivine-liquid equilibria and the chemical activities of FeO, NiO, Fe₂O₃, and MgO in natural basic melts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 56. P. 303–318.
- Swartzendruber L. J., Itkin V. P., Alcock C. B. (1991) The Fe-Ni (iron-nickel) system // *J. Phase Equilibria.* Vol. 12. P. 288–312.
- Tomiska J., Neckel A. (1985) Thermodynamics of solid Fe-Ni alloys – mass-spectrometric determination of thermodynamic mixing effects and calculation of the phase-diagram. *Ber. Bunsenges // Phys. Chem.* Vol. 89. P. 1104–1109.
- Trieloff M., Palme H. (2006) Early solar system chronology in astrophysical context // *Abs. 69th Meteoritical meeting (Zurich).* #5084.
- Varela M. E., Kurat G., Zinner E. (2006) The primary liquid condensation model and the origin of barred olivine chondrules // *Icarus.* Vol. 184. P. 344–364.
- Walter M. J., Newsom H. E., Ertel W., Holzheid A. (2000) Siderophile elements in the Earth and Moon: metal-silicate partitioning and implications for core formation // *Origin of the Earth and Moon* / Eds. R. M. Canup and K. Righter. Tucson: University of Arizona Press. P. 265–289.
- Weisberg M. K., Prinz M., Clayton R. N., Mayeda T. K. (1993) The CR (Renazzo-type) carbonaceous chondrite group and its implications // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 57. P. 1567–1586.
- Weisberg M. K., Prinz M., Clayton R. N., Mayeda T. K., Sugiura N., Zashu S., Ebihara M. (2001) A new metal-rich chondrite group-let // *Meteorit. Planet. Sci.* Vol. 36. P. 401–418.
- Wood J. A., Hashimoto A. (1993) Mineral equilibrium in fractionated nebular systems // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 57. P. 2377–2388.
- Yakovlev O. I., Markova O. M., Belov A. N., Semenov G. A. (1985) The compositional evolution of meteorites produced by the vaporization of iron // *Abs. 16th Lunar Planet. Sci. Conf.* P. 928–929.
- Yakovlev O. I., Ariskin A. A., Barmina G. S., Bychkov K. A. (2008) Modeling Fe-Ni-metal and silicate melt compositions produced by thermal reduction of nebular condensates above the

ГЛАВА IV

ОБСТАНОВКА НА РАННЕЙ ЗЕМЛЕ

<i>А. А. Кадик</i> Дегазация мантии Земли при плавлении и формировании металлического ядра планеты: результаты экспериментального моделирования	367
<i>С. А. Силантьев, Е. В. Бибилова, А. А. Арискин</i> Формирование первого силикатного вещества Земли: возможные механизмы и источники	381
<i>Ю. В. Наточин, Б. Н. Рыженко, Э. М. Галимов</i> Роль солевого состава (К/Na) водной среды в биологической эволюции.....	403
<i>Ю. И. Зецер, Ю. Н. Киселев, Ю. В. Поклад, О. П. Попова, В. А. Рыбаков, Р. А. Дмитриева, Т. В. Доскина, А. Е. Недачин</i> Выживаемость бактерий и фагов под действием кратковременного нагрева, УФ-излучения и потока электронов.....	409

ДЕГАЗАЦИЯ МАНТИИ ЗЕМЛИ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ И ФОРМИРОВАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЯДРА ПЛАНЕТЫ: РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

А. А. Кадик

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН
kadik@geokhi.ru

С использованием техники высоких давлений проведены экспериментальные исследования, которые были направлены на выяснение роли процессов плавления ранней мантии Земли, содержащей металлическую фазу железа, в формировании ее газового режима. В серии экспериментов в системах ферробазальтовый расплав + расплавленная металлическая фаза Fe (0,1–8 % Si) + C + H + N при 4 ГПа, 1550–1600 °С были установлены формы растворения водорода (H₂O, OH, H₂, CH₄), углерода (CO₂, CO₃²⁻, CH₄, SiC, C) и азота (NH₃, NH₄⁺, N₂) в силикатных расплавах при низких значениях летучести кислорода (fO₂). Эксперименты приводят к заключению, что режим fO₂, который создавался при глобальной химической дифференциации планеты во время формирования металлического ядра и плавлении силикатной мантии, имеет ключевое значение при оценках состава газов (H₂O, H₂, CH₄, NH₃), которые извлекались из восстановленной мантии и поступали на поверхность Земли. Их состав принципиально отличается от тех, которые характерны для продуктов магматической дегазации современной мантии с преобладанием в них H₂O и CO₂.

Проблема

Дегазация материала аккреции в результате импактных процессов, существенного разогрева и плавления глубинного вещества с образованием магматического океана рассматривается в качестве главной причины переноса летучих компонентов в недрах планеты и формирования ранней атмосферы Земли (Abe, 1993; Sasaki, 1990). Пропорции восстановленных (CH₄, H₂, CO) и окисленных (H₂O, CO₂) форм соединений водорода и углерода, поступавших в верхние слои Земли при ранней вулканической активности, остаются предметом дискуссии. Между тем выяснение особенностей магматического переноса летучих компонентов планеты в условиях сегрегации металлической фазы Земли и эволюции металлического ядра имеет исключительное значение для выяснения источников газовых компонентов углерода, водорода и азота, которые, как предполагается, могли внести вклад в формирование ранней восстановленной атмосферы планеты. С высокой концентрацией в ней CH₄ связывают условия предбиологической эволюции органического вещества, которая привела к возникновению жизни на поверхности Земли (Галимов, 2001).

Влияние аккреции металлической фазы и эволюции ядра на окислительно-восстановительное состояние мантии Земли

Особенности газового режима ранней Земли, содержание в продуктах ее плавления летучих соединений водорода, углерода и азота тесным образом связаны с окислительно-восстановительным состоянием планетарного вещества и его эволюцией в зависимости от химической дифференциации мантии и условий формирования металлического ядра Земли.

Применение методов фазового равновесия для измерения летучести кислорода (fO₂) свидетельствует о том, что современные литосферные и астеносферные слои верхней мантии в основном умеренно окислены. Свойственные им значения fO₂ находятся выше условий равновесия с металлической фазой Fe. Активность Fe³⁺ компонентов в минералах верхней мантии соответствует значениям fO₂, которые определяют преобладание CO₂ и H₂O в составе глубинных флюидов и устойчивость карбонатных фаз.

С другой стороны, есть основания для предположений о восстановленном характере мантии Земли на ранних этапах ее формирования, который определяется химическим равновесием с металлической фазой Fe и металлическим ядром (Рябчиков, 1981; Arculus, 1985; Taylor, Green, 1987; Ballhaus, 1993; Kast-

ing, et al., 1993; Kadik, 1997; Galimov, 2005; Козарко, 1998). Если принять средний состав оливина верхней мантии равным $F_{O_{91}}$, то fO_2 должно было быть, по меньшей мере, на 2 логарифмических единицы ниже, чем fO_2 буферного равновесия железо-вюстит (IW) или, по крайней мере, на 6 логарифмических единиц ниже, чем fO_2 литосферных и астеносферных слоев современной верхней мантии, определяемых буферным равновесием фаялит-магнетит-кварц (FMQ). При таком окислительно-восстановительном состоянии планетарного вещества преобладающими летучими компонентами должны быть CH_4 и H_2 в равновесии со свободным углеродом (графит, алмаз). Возможно, что ранняя мантия характеризовалась более низкими значениями fO_2 , что определяется равновесием Fe с оливином состава $F_{O_{91}}$. Согласно модели Javoy (Javoy, 1995; 1997; 1998), основанной на участии энстатитовых хондритов в формировании Земли, ранняя мантия могла бы быть весьма восстановленной со значениями $\log fO_2$ на 3–5 единиц ниже буферного равновесия IW ($\Delta \log fO_2(IW)$). В этих условиях мантия не могла содержать воду. Ее преобладающими летучими соединениями должны были быть восстановленные формы N и C, а также свободный углерод.

Причины, которые привели к окислению первоначального вещества мантии и смене состава флюидов, во многом остаются предметом дискуссии. Возможно, что повышение потенциала кислорода в мантии происходило постепенно, начиная с раннего Архея, в результате диссипации водорода, или в результате процессов рециклинга (Wood et al., 1990; Ballhaus, 1993; Kadik, 1997; Козарко, 1998), или в результате добавления на последних этапах аккреции «окисленного» материала углистых хондритов (Wanke, 1981; Javoy, 1995; 1997). В последние годы рядом исследователей развивается представление о высвобождении кислорода при взаимодействии мантии с металлическим ядром, которое могло привести к повышению химического потенциала кислорода в мантии (Javoy, 1995; Allegre, et al., 1995; Galimov, 2005).

Согласно теоретическим представлениям (Galimov, 2005) на первых этапах формирования металлического ядра Земли химические равновесия в мантии осуществлялись при низких значениях fO_2 . После формирования большей части ядра (около 95 %) в течение первых 100 млн лет жизни Земли оно продолжало медленно расти, но уже за счет диспропорционирования FeO мантии согласно реакции:



Вторая стадия продолжалась последующие 150–300 млн лет и при фазовых превращениях мантии, сопряженных с восходящими течениями ее вещества, привела к существенному повышению химического потенциала кислорода в теле планеты до тех значений fO_2 , которые характерны для современной верхней мантии Земли и продуктов ее глобального плавления – базальтовых магм.

Существенное изменение режима кислорода ранней мантии в процессе сегрегации металлической фазы и эволюции металлического ядра Земли позволяет предполагать изменение состава летучих соединений углерода, водорода, которые транспортировались магмами из недр планеты к ее поверхности.

Физические теории формирования ранней мантии Земли связывают магматический перенос ее восстановленного вещества с процессами крупномасштабного плавления (магматический океан) (Wetherill, 1990). Это плавление происходило в присутствии металлической фазы железа (Walter, et al., 2000), и в рамках гипотезы (Galimov, 2005) его воздействие на газовый режим Земли имело кратковременный характер. В геологическом времени оно ограничивалось изменением характера взаимодействия металлического ядра с мантией Земли, описываемого реакцией (1).

Свойства восстановленных магм, равновесных с Fe и его сплавами, во многом остаются неясными. К ним относятся и особенности растворения в них летучих компонентов. Вместе с тем незначительное количество экспериментальных данных по взаимодействию CH_4 , H_2 , а также элементарного углерода с силикатными расплавами вскрыло важную особенность окислительно-восстановительных реакций в силикатных жидкостях (Eggler, Baker, 1982; Holloway, Jakobsson, 1986; Taylor, Green, 1987; Bezmen, et al., 1991; Kadik, et al., 2000; 2004). Она определяется тем, что при значениях летучести кислорода на один–два порядка ниже fO_2 буферного равновесия IW устойчивыми компонентами расплавов, наряду с H_2 , CH_4 , и связей типа Si-C являются окисленные формы водорода и углерода (H_2O , OH , CO_3^{2-}).

Однако многие особенности растворения углерода и водорода в восстановленных расплавах остаются неясными. К ним относится влияние fO_2 на соотношение «окисленных» (H_2O , OH , CO_2 , CO_3^{2-}) и «восстановленных» (H_2 , CH_4 , SiC, C) соединений N и C в расплавах, которое могло бы определить формирование ранних магматических расплавов с высокой концентрацией CH_4 , H_2 .

Небольшое число экспериментальных данных (Miyazaki et al., 2004; Libourel, et al., 2003; Roskosz et al., 2006; Kadik, Litvin, 2007; 2008) позволяет ожидать значительного влияния fO_2 на растворимость азота в магматических расплавах. Обнаруживается, что при умеренных значениях fO_2 современной мантии, близких к fO_2 буферного равновесия FMQ, растворимость азота в базальтовых расплавах весьма невелика ввиду молекулярного характера вхождения N_2 в структуру силикатной жидкости и составляет доли ppm. При значениях летучести кислорода ниже fO_2 буферного равновесия IW растворимость азота резко возрастает и достигает несколько сотен ppm. Это связано со сменой механизма растворения азота, который при низких значениях fO_2 вступает в химическое взаимодействие с кремнекислородными ио-

нами расплавов с формированием нитридных и других ионов (химическое растворение).

Природа химической растворимости азота в силикатных жидкостях во многом остается малоизученной. Это относится к случаю, когда взаимодействие азота с компонентами силикатных расплавов происходит в присутствии водорода и углерода – двух главных газообразующих элементов Земли.

Данное исследование посвящено совместному растворению углерода, водорода и азота в силикатных расплавах, равновесных с металлической фазой железа. Они основаны на экспериментальном изучении равновесия железосодержащий расплав + жидкая фаза Fe + H + C и железосодержащий расплав + жидкая фаза Fe + H + C + N при 4 ГПа, 1520–1550 °C и $\Delta \log f_{O_2}(IW)$ от -2 до -5 , где $\Delta \log f_{O_2}(IW)$ представляют значения f_{O_2} относительно буферного равновесия IW. Силикатный компонент системы (ферробазальт) рассматривается в качестве модельного, восстановление которого с формированием металлической фазы Fe позволит установить особенности окислительно-восстановительных реакций в магматических жидкостях в присутствии H, C и N. Выбор низких значений f_{O_2} для опытов основан на существующих представлениях о первоначальном окислительно-восстановительном состоянии мантийного вещества в рамках хондритовой и энстатит-хондритовой моделей формирования Земли (Allegre et al., 1995; Javoy, 1995). Для выяснения механизмов растворения H и C использованы инфракрасная (ИК) спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) стекол – продуктов закалки восстановленных расплавов.

Экспериментальные исследования растворимости углерода, водорода и азота в восстановленных силикатных расплавах при высоких давлениях

Эксперименты при высоких давлениях

Эксперимент проведен на установке anvильного типа при давлении 4 ГПа и 1550–1600 °C в условиях контролируемой летучести водорода (Литвин, 1981; Kadik, et al., 2004). Пространство внутри нагревателя составляет 6 см³ и характеризуется распределением температуры в пределах ± 5 °C и давления в пределах $\pm 0,1$ ГПа. Образец помещался в запаянную Pt капсулу 10 мм в диаметре и 5 мм по высоте. Температура измерялась Pt30 %Rh/Pt6 %Rh термопарой в радиальной позиции с ее положением в центре ячейки ансамбля (между двумя капсулами). Точность измерения температуры составляла ± 5 °C при 1500 °C и близко к ± 10 °C при 1600 °C. Давление при высоких температурах калибровалось с использованием

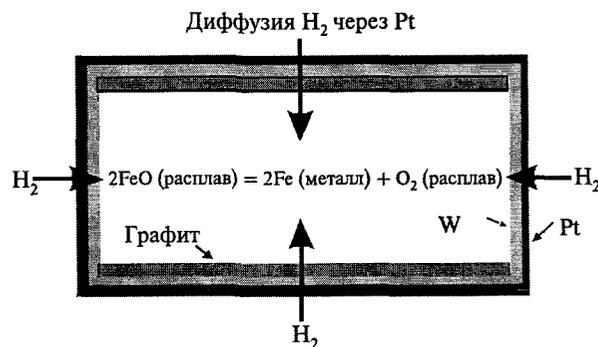


Рис. 1. Условия экспериментов при низких значениях f_{O_2} , которые включают следующие стадии (Kadik et al., 2004): 1) диффузия H₂ в платиновую капсулу из внешнего ансамбля установки; 2) восстановление FeO расплава с формированием Fe металлической фазы и высвобождением O₂ согласно реакции (2); 3) взаимодействие H, N и O с расплавом, формирование в силикатной жидкости соединений водорода, углерода и азота

кварц-коэситового перехода (Bohlen, Boettcher, 1982). Воспроизводимость давления в экспериментах оценивается как $\pm 0,1$ ГПа.

Силикатный компонент смеси, использованной в экспериментах, был приготовлен из природного ферробазальта (% вес.: Na₂O – 2,68, MgO – 4,98, Al₂O₃ – 13,12, SiO₂ – 49,18, K₂O – 0,36, CaO – 8,40, TiO₂ – 1,95, MnO – 0,28, FeO – 18,01, P₂O₅ – 0,22). Исходный материал представлял собой порошок стекла, приготовленного путем плавления ферробазальтового материала при 1250 °C в инертной атмосфере. Его состав и гомогенность были проверены микрозондовым анализом. Для создания низких значений f_{O_2} при экспериментах к порошку стекла было добавлено 5 и 10 % вес. тонкодисперсного SiC и Si₃N₄. Вес исследуемой смеси составлял 200–300 мг. Сверху образца помещался графитовый диск толщиной в 0,2 мм (рис. 1). Образец был изолирован от стенок Pt капсулы вольфрамовой фольгой толщиной 0,05 мм, которая понижает взаимодействие между железосодержащим расплавом и Pt (Литвин, 1981). Продолжительность опытов составила 30–60 минут.

Режим летучести водорода и кислорода

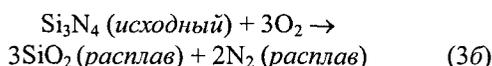
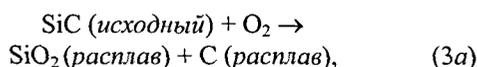
Метод буферирования f_{O_2} , использованный в экспериментах, основан на диффузии H₂ через Pt с достижением равенства химического потенциала H₂ внутри Pt капсулы и вне ее в твердом ансамбле установки, который обуславливает буферирование f_{H_2} в присутствии следов H₂O. Ulmer и Luth (Ulmer, Luth, 1991) использовали подобный метод для исследования равновесий в системе графит–C–O–H флюид. В случае нашего эксперимента f_{H_2} буферировалось ансамблем нагревательного устройства при значениях f_{O_2} , которые соответствуют равновесию IW (Kadik, et al., 2004). При заданных температуре и давлении и f_{O_2} отношение f_{H_2O}/f_{H_2} в O–H системе вне капсулы приоб-

ретаёт фиксируемое значение. Внутри платиновой капсулы значения fO_2 контролируются равновесием между графитом, H_2 , буферизуемым извне, и компонентами силикатного расплава. Последний восстанавливается с высвобождением O_2 и образованием металлической фазы Fe (рис. 1).

Достижение весьма низких значений fO_2 в экспериментах было подтверждено изучением окислительно-восстановительной реакции с участием Fe в расплаве (Kadik, et al., 2004):



Добавление SiC к исходной смеси силикат + графит в количествах 5 и 10 % вес. позволило достигнуть более низких значений fO_2 . Исходные SiC и Si_3N_4 был неустойчивы в условиях экспериментов и полностью расходовались согласно реакциям:



с последующим участием углерода и азота в реакциях с компонентами силикатного расплава и водородом.

Значения fO_2 , достигнутые в экспериментах, представлены относительно буферного равновесия IW

$$\log fO_2(\text{exp}) = \log fO_2(IW) - \Delta \log(IW), \quad (4)$$

где $\Delta \log(IW) = \log fO_2(IW) - \log fO_2(\text{exp})$ представляет собой разницу между $fO_2(IW)$ буферного равновесия IW и fO_2^{exp} экспериментов. Константа равновесия реакции (1) определяется как

$$\log K = \log (a_{FeO}/a_{Fe}) - 1/2 \log fO_2^{\text{exp}}, \quad (5)$$

отсюда

$$2 \log (a_{FeO}/a_{Fe}) = \Delta \log fO_2(IW). \quad (6)$$

Коэффициенты активности FeO в расплаве при 1550–1600 °C рассчитаны на основании данных Арискина и др. (Арискин и др., 1992).

Полученные значения fO_2 соответствуют для водород- и углеродсодержащих стекол $\Delta \log fO_2(IW) = -2,3$ (образец Fb231), $\Delta \log fO_2(IW) = -3,7$ (образец Fb841) и $\Delta \log fO_2(IW) = -5,7$ (образец Fb770) и для водород- и азотсодержащих стекол $\Delta \log fO_2(IW) = -3,8$ (образец Fb840).

Результаты экспериментов

Продукты опытов представляют собой желтоватые и бесцветные стекла, которые содержат капли Fe размером 30–100 мкм со структурой распада, возникшей при закалке жидкой металлической фазы (рис. 2 а, б). Капли Fe концентрируются, главным образом, на дне образца. Сферическая форма и ден-

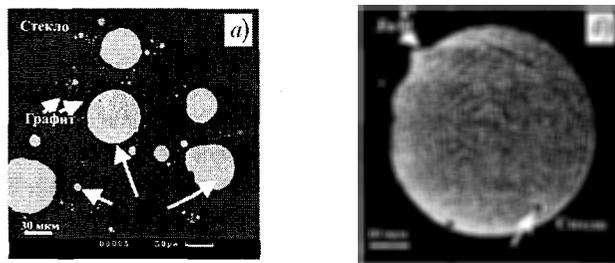


Рис. 2. Растровая микрофотография в обратных рассеянных электронах продуктов закалки образца после экспериментов при 4 ГПа, 1600 °C и $\Delta \log fO_2(IW) = -3,7$ (опыт Fb 841): а) стекло с каплями Fe-Si металлической фазы; б) микроструктура капель Fe-Si металлической фазы

дритовая микроструктура фазы Fe позволяют заключить, что она была жидкой во время экспериментов. В стекле присутствуют также единичные гексагональные кристаллы графита размером 100–300 мкм и графитовые частицы на контакте металлической фазы со стеклом (рис. 2б). Отдельные участки стекла овальной формы размером 100–200 мкм содержат тонкодисперсную графитовую фазу в количестве около 0,5 % вес. Как и в предыдущих экспериментах (Kadik et al., 2004), их образование связывается с кристаллизацией графита во время закалки расплава. Микроскопические и спектральные исследования не обнаружили в стекле включений C-O-H флюидной фазы.

Продукты экспериментов были исследованы несколькими методами. Они включают: 1) электронный микрозондовый анализ образцов для изучения текстуры и состава присутствующих в них фаз; 2) ИК и КР-спектроскопию для характеристики H- и C-содержащих частиц в стекле; 3) ионный микрозондовый анализ для измерения содержаний водорода (H_2O) в стекле.

Анализ с помощью электронного микрозонда

Электронный микрозондовый анализ стекла и металлической фазы Fe был осуществлен в Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН с использованием приборов фирмы Cameca (Camebax-microbeam и Cameca SX100).

Результаты анализа стекла и металлической фазы приведены в табл. 1. Главной особенностью химического состава стекла является понижение концентрации FeO от 18 % вес., которая соответствует содержанию FeO в исходном материале, до 1 % вес. при наиболее низких значениях $\Delta \log fO_2(IW) = -5,7$. Это отражает восстановление FeO в расплаве с образованием жидкой фазы Fe. На рис. 3 приводятся данные по зависимости концентрации SiO_2 от содержания FeO в стекле. На этом же рисунке демонстрируются содержания SiO_2 , рассчитанные исходя из предположения, что восстановленная часть FeO была удалена из силикатной жидкости. Сравнение этих рас-

Таблица 1

Состав стекла и металлической фазы после экспериментов

N опыта	P, ГПа	T, °C	$\Delta \log f_{O_2}$ (IW)	Стекло										
				SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Сумма	
Fb231	4	1550	-2,3	Ср.из 5	52,21	2,07	13,74	12,02	5,04	8,89	2,80	0,37	0,18	97,44
				σ	0,49	0,04	0,09	0,28	0,14	0,06	0,08	0,01	0,03	0,83
Fb841	4	1600	-3,7	Ср.из 8	61,61	2,13	13,81	2,90	4,87	9,24	2,79	0,47	0,02	97,82
				σ	0,61	0,03	0,20	0,18	0,06	0,14	0,12	0,02	0,02	0,61
Fb770	4	1600	-5,7	Ср.из 8	66,13	1,51	14,42	0,28	5,27	8,82	2,68	0,6	0,16	99,87
				σ	0,85	0,08	0,33	0,08	0,08	0,23	0,06	0,01	0,01	0,96
Fb840	4	1600	-3,8	Ср.из 5	65,54	1,19	13,40	2,04	4,75	8,65	2,74	0,45	0,01	98,79
				σ	0,35	0,06	0,11	0,12	0,10	0,20	0,04	0,21	0,01	0,79

Металлическая фаза											
N опыта	P, ГПа	T, °C	$\Delta \log f_{O_2}$ (IW)	Металлическая фаза						Сумма	
				Fe	Si	P	W	Pt			
Fb231	4	1550	-2,3	Ср.из 3	89,74	0,08	1,25	0,10	0,13	92,16	
				σ	1,48	0,02	0,14	0,09	0,18	0,89	
Fb841	4	1600	-3,7	Ср.из 5	93,06	0,14	1,04	н.о.	0,26	94,50	
				σ	0,81	0,03	0,12	-	0,17	0,88	
Fb770	4	1600	-5,7	Ср.из 5	84,43	8,54	0,93	0,02	0,02	93,94	
				σ	0,38	0,93	0,29	0,00	0,00	0,61	
Fb840	4	1600	-3,8	Ср.из 5	91,95	0,16	1,06	0,18	0,01	93,36	
				σ	1,12	0,04	1,09	0,21	0,02	0,94	

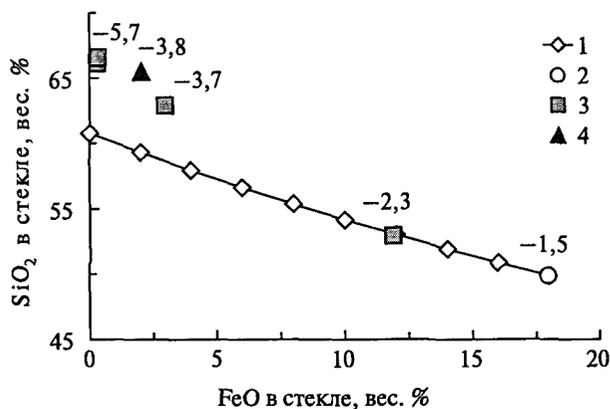


Рис. 3. Содержания SiO₂ в C-H- и C-H-N-содержащих расплавах в зависимости от концентрации FeO, которая определяется значениями f_{O_2} во время экспериментов согласно реакции (2). Показано: 1 – состав стекла, рассчитанный исходя из предположения, что часть FeO была удалена из расплава при его восстановлении согласно реакции (2) без учета количества SiO₂, добавленного к расплаву при окислении SiC и Si₃N₄ согласно реакции 3а, б; 2 – начальное содержание FeO и SiO₂ в силикатной части исходной смеси; 3 – концентрация FeO и SiO₂ в C-H-содержащих стеклах при $\Delta \log f_{O_2}(IW) = -2,3$ (Fb231), $\Delta \log f_{O_2}(IW) = -3,7$ (Fb841); $\Delta \log f_{O_2}(IW) = -5,7$ (Fb770); 4 – концентрация FeO и SiO₂ в C-H-N-содержащих стеклах при $\Delta \log f_{O_2}(IW) = -3,8$ (Fb840). Концентрации SiO₂ в расплавах выше расчетных величин связаны с добавлением к силикатной жидкости SiO₂ при полном окислении SiC и Si₃N₄ исходной смеси для экспериментов согласно реакциям (3а, б)

четов, основанных на условиях равновесия Fe с железосодержащим расплавом, демонстрирует, что кристаллизация Fe ответственна за изменение химического состава расплава. Однако при $\Delta \log f_{O_2}(IW) = -5,7$ концентрации SiO₂ более высокие, чем это следует из расчетов. Это объясняется добавлением к силикатной жидкости некоторого количества SiO₂ согласно реакции (3).

Содержание Fe в W фольге и в Pt капсуле ниже 0,1 % вес., содержание Pt в W и W в Pt также весьма низко (ниже 0,1–1 % вес.). Эти данные свидетельствуют об очень ограниченном влиянии стенок Pt капсулы и W фольги на извлечение Fe из железосодержащего расплава во время экспериментов.

Глобулы металлической фазы железа были проанализированы и сравнены с известными углеродсодержащими сплавами Fe. Анализ привел к заключению о содержании в них 5–6 % вес. C.

Концентрация азота в стеклах при $\Delta \log f_{O_2}(IW) = -3,8$ (образец Fb840), определенная с использованием микрозонда, составила 1,9 % вес.

Определение содержаний H и C в водород- и углеродсодержащих стеклах

Тонкие полированные шлифы были приготовлены для измерения $^1H/^30Si^+$ отношений в стеклах с использованием ионного микрозонда Cameca IVS 3f (Ярославский филиал ФТИАН). Образцы прошли

Таблица 2

Определение содержания Н (H₂O)
в водород- и углеродсодержащих стеклах
с использованием ионного микрозонда

Опыт	$\Delta \log fO_2(IW)$	H, % вес.	H ₂ O, % вес.
Fb231	-2,3	0,161 ± 0,003	1,65 ± 0,03
Fb841	-3,7	0,124 ± 0,001	1,16 ± 0,01
Fb770	-5,7	0,097 ± 0,007	0,87 ± 0,03

ультразвуковую очистку и были покрыты золотом. Интенсивность пиков ¹H⁺ и ³⁰Si⁺ была измерена под бомбардировкой пучка O₂⁻ интенсивностью 10–15 нА и размером 10 мкм при разрешении масс 1200 и с энергией фильтрации 100 ± 20 В. Содержания H₂O (H) в стеклах были получены с использованием калибровочной кривой (Sobolev, Chaussidon, 1996). Эти исследователи калибровали отношение ¹H⁺/³⁰Si⁺ через отношение H₂O % вес. к SiO₂ % вес. в области содержаний 0,09–8,0 % вес. H₂O. Авторами не было обнаружено существенного влияния матрицы стандартов с содержанием SiO₂ между 49 и 71 % вес. на результаты измерений.

Измерения свидетельствуют о присутствии в стеклах Н в количествах 0,16–0,10 % вес., что в пересчете на воду составляет 1,7–0,9 % вес. (табл. 2). Содержание H₂O уменьшается с понижением fO₂, что находится в согласии с данными ИК спектроскопии по уменьшению интенсивности полос поглощения связей О-Н в стеклах.

Согласно измерениям с использованием СNH-метрии содержание С в стеклах составляет 0,2–0,5 % вес с увеличением концентрации углерода при понижении fO₂.

Спектральные исследования С-Н-Н-содержащих стекол – продуктов закалки расплавов

Исследования ИК и КР спектров стекол – продуктов закалки расплавов после экспериментов при высоких давлениях лежат в основе определения характера связей водорода, углерода и азота в расплавах и, следовательно, механизмов растворения Н, С и N в силикатном расплаве как функции fO₂. Сравнимые значения fO₂ в экспериментах при 4 ГПа и 1550–1600 °С соответствуют $\Delta \log fO_2(IW) = -2,3$ (образец Fb231), $\Delta \log fO_2(IW) = -3,7$ (образец Fb841), $\Delta \log fO_2(IW) = -3,8$ (образец Fb840) и $\Delta \log fO_2(IW) = -5,7$ (образец Fb770).

ИК спектроскопия стекол

Для измерения спектров пропускания продуктов закалки были приготовлены тонкие пластинки, отполированные с двух сторон. Толщина стекол опреде-

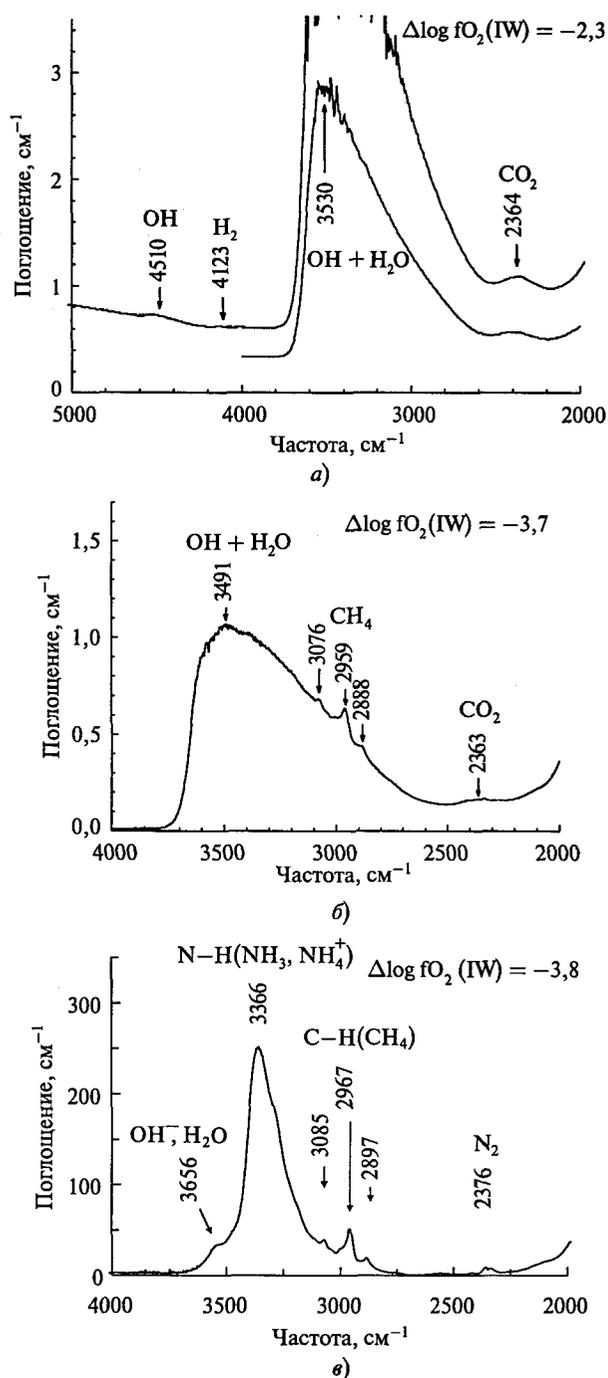


Рис. 4. ИК спектры С-Н- и С-Н-Н-содержащих стекол в области 5000–2000 см⁻¹ при различных значениях fO₂ во время экспериментов (3,7–4,0 ГПа и 1550–1600 °С). С-Н-содержащие стекла: (а), $\Delta \log fO_2(IW) = -2,3$ (Fb231); (б) $\Delta \log fO_2(IW) = -3,7$ (Fb841). С-Н-Н-содержащие стекла: (в), $\Delta \log fO_2(IW) = -3,8$ (Fb840)

лялась с точностью ±3 мкм с использованием микрометрических возможностей оптического микроскопа. ИК измерения осуществлены с помощью Фурье-спектрометра IFS-113v (Bruker), совмещенного с оптическим микроскопом. Типичные ИК спектры С-Н-содержащих стекол для образцов Fb231, Fb841 и Fb770 приведены на рис. 4 и 5.

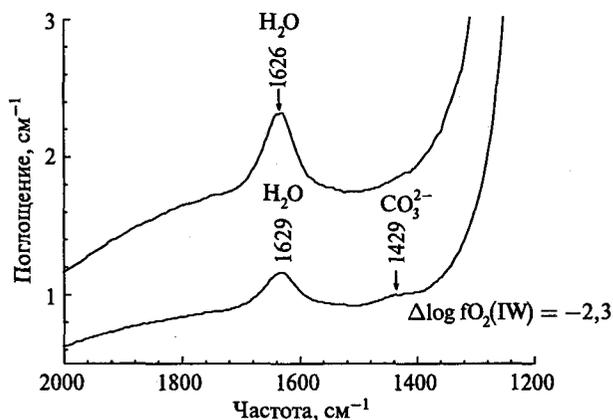


Рис. 5. ИК спектры С-Н-содержащих стекол в области 2000–1000 см^{-1} . Условия экспериментов те же самые, что на рис. 4

О-Н связи

Примечательной особенностью высокочастотной области спектра стекол (выше 3000 см^{-1}) для значений $\Delta \log f_{\text{O}_2}(\text{IW}) = -2,3$ и $\Delta \log f_{\text{O}_2}(\text{IW}) = -3,7$ является широкая асимметричная полоса поглощения на частоте $3490\text{--}3520 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4 а, б). Она является результатом валентных колебаний групп ОН и молекул H_2O (Stolper, 1982; Newman, et al., 1986). Слабая полоса поглощения на 4510 см^{-1} для $\Delta \log f_{\text{O}_2}(\text{IW}) = -2,3$ и 4446 см^{-1} для $\Delta \log f_{\text{O}_2}(\text{IW}) = -3,7$ принадлежит составному колебанию ОН групп и сетки стекла. Пик на $1626\text{--}1632 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5) соответствует деформационному колебанию молекул H_2O (Dianov, et al., 2000).

Н-Н связи

Спектры обнаруживают весьма слабую полосу поглощения вблизи $4117\text{--}4123 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4 а). Предполагается, что она принадлежит молекулярному водороду, растворенному в стекле (Dianov et al., 2000).

С-О связи

Широкая слабая полоса с максимумом в области $2360\text{--}2370 \text{ см}^{-1}$ для $\Delta \log f_{\text{O}_2}(\text{IW}) = -2,3$ (рис. 4 а) интерпретируется как результат колебательных движений молекулы CO_2 . Согласно (Fine, Stolper, 1985) карбонаты, растворенные в силикатных стеклах, имеют характерные полосы поглощения на $1600\text{--}1380 \text{ см}^{-1}$. Для $\Delta \log f_{\text{O}_2}(\text{IW}) = -2,3$ им соответствуют широкие и слабые пики на $1430\text{--}1435 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5).

С-Н связи

Характерной особенностью спектров при

$$\Delta \log f_{\text{O}_2}(\text{IW}) = -3,7$$

является появление полос поглощения в области $2900\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4 б, в). Согласно (Pouchert, 1981), они соответствуют колебательным движениям молекулярного CH_4 или других углеводородных групп, таких как CH_3 или CH_2 . Это свидетельствует о том, что в восстановительных условиях при $\Delta \log f_{\text{O}_2}(\text{IW}) = -3,7$ в стеклах присутствуют связи типа С-Н.

Н-Н связи

Острый интенсивный пик ИК поглощения стекол 3366 см^{-1} для $\Delta \log f_{\text{O}_2}(\text{IW}) = -3,8$ (рис. 4 в) лежит в области значений волновых чисел, которые характерны для спектров соединений, содержащих Н-Н связи (Keller, Halford, 1949; France et al., 1984; Harlov et al., 2001; Busigny et al., 2004). Как предполагается, он может принадлежать молекуле NH_3 в стекле и, возможно, аммониевому катиону NH_4^+ .

КР спектроскопия стекол

КР спектроскопия водород- и углеродсодержащих стекол для значений $\Delta \log f_{\text{O}_2}(\text{IW}) = -2,3$ (образец Fb231), $\Delta \log f_{\text{O}_2}(\text{IW}) = -3,7$ (образец Fb841) и $\Delta \log f_{\text{O}_2}(\text{IW}) = -5,7$ (образец Fb770) проведена с использованием КР спектрографа Т 64000 (Jobin Yvon). На рис. 6, 7, 8 показаны характерные КР спектры образцов в области $400\text{--}4300 \text{ см}^{-1}$.

О-Н связи

КР спектры стекол в высокочастотной области ($3000\text{--}3800 \text{ см}^{-1}$) содержат широкую и асимметричную полосу на $3560\text{--}3590 \text{ см}^{-1}$ (рис. 6 а). Форма этой полосы подобна той, которая была найдена для водосодержащих стекол (Mysen, Virgo, 1986) и для водородсодержащих стекол в системе $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ (Luth, et al., 1987). Эта полоса соответствует колебаниям О-Н связей в молекуле H_2O или в ОН группах в структуре силикатных расплавов. Отмечается уменьшение интенсивности этой полосы с понижением f_{O_2} .

Н-Н связи

Полоса на 4136 см^{-1} для $\Delta \log f_{\text{O}_2}(\text{IW}) = -3,7$ (рис. 6 б) принадлежит молекулярному водороду, растворенному в стекле (Luth, et al., 1987).

С-Н связи

КР спектроскопия стекол в области колебательных движений С-Н связей обнаруживает пики: $2920\text{--}2930 \text{ см}^{-1}$, 3070 см^{-1} и 2724 см^{-1} . Они имеют слабо выраженный характер для $\Delta \log f_{\text{O}_2}(\text{IW}) = -2,3$ и отчетливый для $\Delta \log f_{\text{O}_2}(\text{IW}) = -5,7$ (рис. 7 а, б).

Н-Н связи

Интенсивный и широкий пик на 3303 см^{-1} (рис. 6 в), как предполагается, принадлежат молекуле NH_3 в стекле и, возможно, аммониевому катиону NH_4^+ . Согласно (Andersen et al., 1989; Touray et al., 1985) КР спектры молекулы NH_3 характеризуются острым пиком на 3334 см^{-1} .

Si-С связи

На рис. 8 а, б приведены КР спектры стекол в области $200\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ для значений $\Delta \log f_{\text{O}_2}(\text{IW}) = -2,3$, $\Delta \log f_{\text{O}_2}(\text{IW}) = -3,7$ и $\Delta \log f_{\text{O}_2}(\text{IW}) = -5,7$. Для сравнения были проведены измерения КР спектров стекол, полученных при закалке расплавов после опытов при 1 атм, $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\Delta \log f_{\text{O}_2}(\text{IW}) = -2,5$ (рис. 8 а). Как

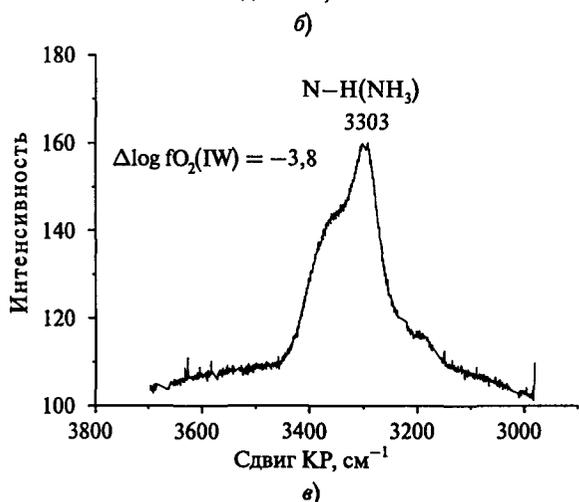
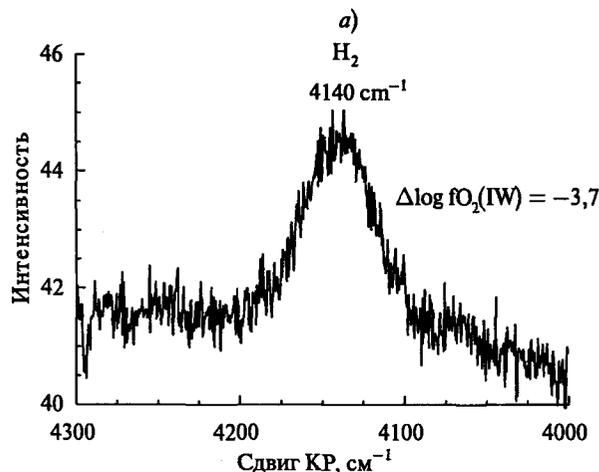
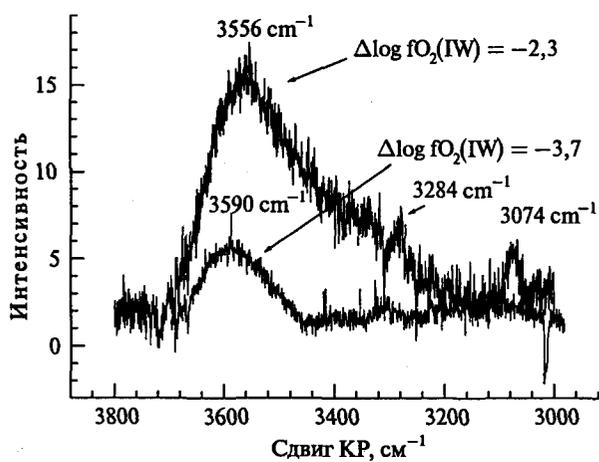


Рис. 6. КР спектры образцов С-Н- и С-Н-Н-содержащих стекол в области колебаний О-Н, Н-Н и Н-Н связей С-Н-содержащие стекла: (а), $\Delta \log fO_2(IW) = -2,3$ (Fb231) и $\Delta \log fO_2(IW) = -3,7$ (Fb841); (б) $\Delta \log fO_2(IW) = -3,7$ (Fb841). С-Н-Н-содержащие стекла: (в), $\Delta \log fO_2(IW) = -3,8$ (Fb840)

и в экспериментах при высоких давлениях, расплав ферробазальтового состава был восстановлен с образованием фазы железа. Для этого образца обнаружены три полосы: 912 см^{-1} , 852 см^{-1} и 494 см^{-1} . Они соответствуют полосам частот, найденным во всех алюмосиликатах в областях $900\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$, $800\text{--}850 \text{ см}^{-1}$

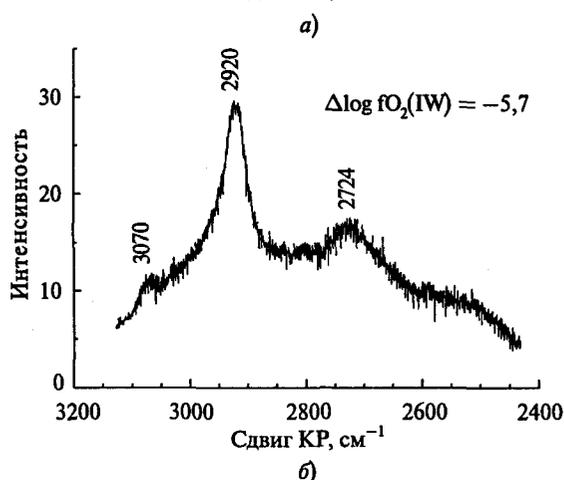
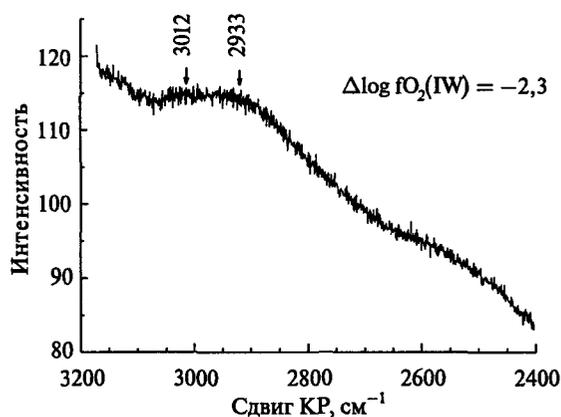


Рис. 7. КР спектры образцов С-Н-содержащих стекол в области колебаний С-Н связей: (а) $\Delta \log fO_2(IW) = -2,3$ (Fb231); (б) $\Delta \log fO_2(IW) = -5,7$ (Fb770)

и $500\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ (Neuvillie, Mysen, 1996; Mysen, 1998). Аналогичные полосы установлены и для стекол после экспериментов при высоких давлениях, однако с понижением частоты для двух первых, по-видимому, вследствие растворения углерода и водорода в расплавах (рис. 8 а, б).

Во всех образцах после экспериментов при высоких давлениях наблюдается полоса при $784\text{--}792 \text{ см}^{-1}$ (рис. 8 а, б), которая отсутствует в исходном стекле. Этот колебательный пик может быть приписан Si-C связи, характерной для муассонита (Debernardi, et al., 1999). КР спектр синтетического кристалла SiC обнаруживает два острых пика на 788 см^{-1} и 767 см^{-1} (рис. 8 в).

Графит

Фокусировка лазерного луча на областях с мелкими черными включениями в стекле обнаруживает пик на 1598 см^{-1} для $\Delta \log fO_2(IW) = -2,36$, острый интенсивный пик на 1577 см^{-1} и широкую интенсивную полосу на 1347 см^{-1} для $\Delta \log fO_2(IW) = -5,7$ (рис. 9 а). Эти колебания соответствуют графиту (Lespade, et al., 1982). Графитовый диск (расположенный в верхней части образца во время экспериментов) демонстрирует острый пик на 1583 см^{-1} и полосу на 1359 см^{-1} (рис. 9 б). Следуя (Lespade et al., 1982) и (Ronzaud et al.,

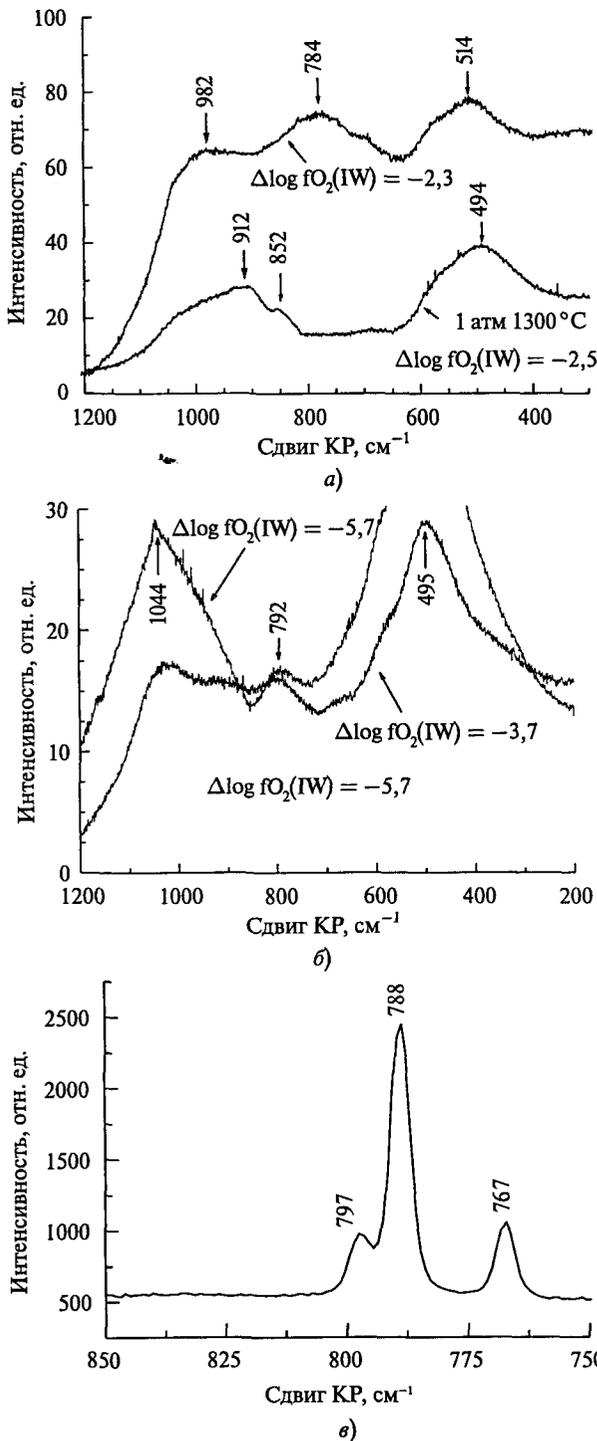


Рис. 8. КР спектры образцов С-Н-содержащих стекол в области колебаний Si-C: (а) $\Delta \log fO_2(IW) = -2,3$ (Fb231) и $\Delta \log fO_2(IW) = -2,5$ (после экспериментов при 1 атм, 1300 °С); (б) $\Delta \log fO_2(IW) = -3,7$ (Fb841) и $\Delta \log fO_2(IW) = -5,7$ (Fb770); (в) кристалла SiC (Kadik et al., 2004)

1983), полосы на 1578–1598 cm^{-1} и на 1347–1365 cm^{-1} отнесены к области C-C колебаний в графите с различной степенью упорядоченности кристаллической решетки. Согласно этим авторам, с уменьшением степени кристалличности графита полоса на 1580 cm^{-1} становится шире и смещается в более высокочастот-

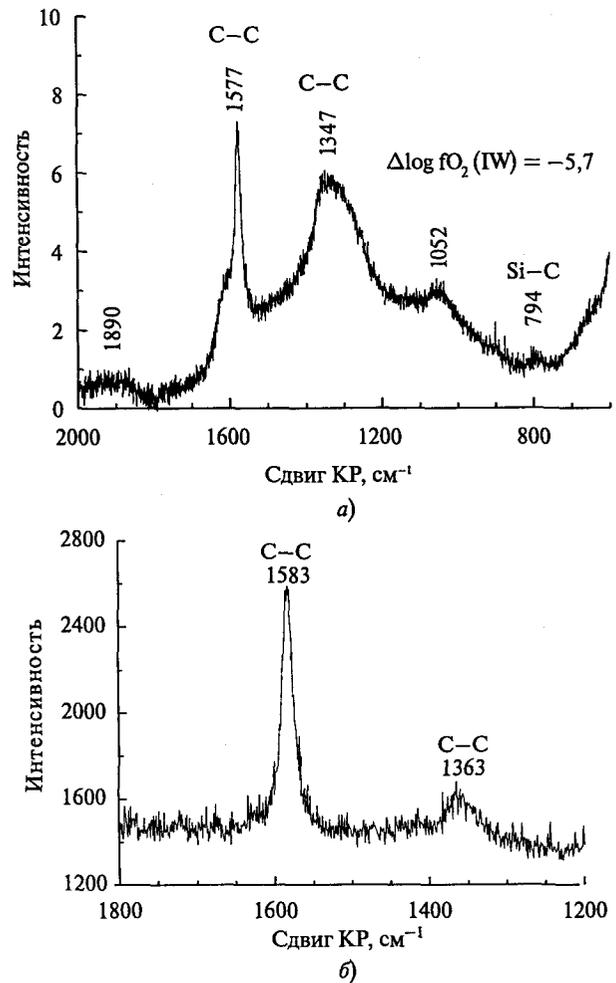


Рис. 9. КР спектры кристаллов графита в образцах С-Н-содержащих стекол: (а) кристаллы графита, $\Delta \log fO_2(IW) = -5,7$ (Fb770); (б) графитовый диск $\Delta \log fO_2(IW) = -2,3$ (Fb231)

ную область с одновременным появлением широкой полосы на ~ 1350 cm^{-1} . В случае нашего эксперимента с понижением fO_2 полоса при ~ 1350 cm^{-1} становится шире и интенсивнее и смещается в сторону более низких частот.

Полоса на частоте 1052 cm^{-1} принадлежит силикатному стеклу, которое находится в сростании с кристаллами графита, а слабые полосы на 794 cm^{-1} и 797 cm^{-1} отнесены нами к связям типа Si-C в графите или стекле в сростании с графитом, как это обсуждалось ранее (рис. 8 б).

Влияние fO_2 на растворимость летучих соединений водорода, углерода и азота в восстановленных магмах

В серии экспериментов в системе железосодержащий расплав + расплавленная металлическая фаза Fe (0,1–8 % Si) + C + H + N, проведенных при 4 ГПа

и 1550–1600 °С в области стабильности Fe-Si металлической фазы, показано, что плавление приводит к формированию силикатных жидкостей, содержащих Н и С как в окисленной, так и в восстановленной форме. Соотношения между ними находятся в существенной зависимости от fO_2 . Эти данные позволяют сформулировать представления об особенностях формирования соединений водорода и углерода в силикатных жидкостях в присутствии металлической фазы Fe при давлениях, которые соответствуют глубинам около 150 км. При $\Delta \log fO_2(IW) \sim -2$ водород присутствует в расплаве в основном как OH^- группа и H_2O . Некоторое количество водорода растворено в молекулярной форме. Углерод растворим в атомарной форме и в незначительных количествах как карбонатный ион CO_3^{2-} , а также как углерод, связанный в расплаве с Si (связь типа Si-C). При этом расплавы характеризуются преимущественным растворением водорода по сравнению с углеродом.

При более низких значениях $\Delta \log fO_2(IW)$ около $-(3-5)$ в присутствии Fe-Si жидкой фазы с относительно высокой концентрацией кремния (1–8 % вес.) характер растворения Н и С существенно меняется. Растворимость Н в форме OH^- уменьшается, в то время как растворимость Н в виде H_2 увеличивается. Растворимость С связана с формированием в расплаве связи С-Н, которая соответствует CH_4 . С понижением fO_2 количество растворенного Н (пересчитанного на воду) уменьшается с 1,6–1,8 % вес. H_2O при $\Delta \log fO_2(IW) = -2,3$ до 0,8–1,0 % вес. H_2O при $\Delta \log fO_2(IW) = -5,7$. В то же время растворимость углерода увеличивается с 0,2 % вес. при $\Delta \log fO_2(IW) = -2,3$ до ~ 2 % вес. при $\Delta \log fO_2(IW) = -5,7$.

Экспериментальные исследования приводят к заключению о существенной зависимости пропорций восстановленных и окисленных форм углерода в первичных расплавах от значений fO_2 восстановленной мантии. В случае значений $\Delta \log fO_2(IW)$ близких к -2 , которые соответствуют равновесию Fe с оливинами верхней мантии, окисленные формы Н являются преобладающими в расплавах, равновесных с металлическим Fe. Если химическая дифференциация ранней мантии происходила при более низких значениях fO_2 , например, при величинах $\Delta \log fO_2(IW) = -(3-5)$, которые ожидаются для энстатит-хондритовой модели формирования мантии (Javoy, 1995), то в первичных расплавах наряду с окисленными формами Н (в виде группы OH^-) следует ожидать образования соединений со связью типа С-Н (CH_4 и другие молекулы с этой связью). Эти летучие соединения Н и С ассоциируют с формированием жидкой фазы Fe, обогащенной Si.

Эксперименты обнаруживают существенное влияние fO_2 и водорода на растворимость азота в силикатном расплаве. При низких значениях fO_2 , которые соответствуют равновесию силикатов с металлической фазой железа, растворимость азота в присутствии водорода резко возрастает и достигает значений

около 2 % вес. При значениях fO_2 , близких к fO_2 буферного равновесия FMQ, растворимость азота в базальтовых расплавах весьма невелика ввиду молекулярного характера вхождения N_2 в структуру силикатной жидкости и составляет доли ppm (Miyazaki et al., 2004; Libourel, et al., 2003). Наблюдаемое резкое повышение концентрации азота в силикатных жидкостях связано со сменой механизма растворения азота, который при низких значениях fO_2 вступает в химическое взаимодействие с кремнекислородными ионами расплава и водородом с формированием N-H (NH_3 и др.), как на это указывают ИК и КР спектральные исследования продуктов опытов.

Таким образом, режим fO_2 при формировании магматического океана имеет принципиальное значение при оценке состава газов, которые будут извлекаться из восстановленного планетарного вещества и поступать на поверхность при высокотемпературной вулканической активности.

Магматический перенос соединений водорода, углерода и азота в условиях многостадийной эволюции металлического ядра Земли

Установленные свойства восстановленных расплавов позволяют предполагать, что эволюция режима кислорода при многостадийном формировании металлического ядра Земли (Galimov, 2005) сопровождалась принципиальным изменением характера магматического переноса летучих соединений углерода и водорода из недр планеты к ее поверхности. В рамках этих представлений плавление мантии на ранней стадии формирования ядра при низких значениях летучести кислорода приводило к образованию магм, главными соединениями углерода и водорода которых являлись CH_4 , H_2 с H_2O в подчиненных количествах. Их состав принципиально отличается от тех, которые характерны для продуктов магматической дегазации современной мантии с преобладанием в них H_2O и CO_2 .

Азот является главным летучим элементом земной атмосферы и, таким образом, является весьма важным определением его химической активности при взаимодействии с глубинным веществом мантии для понимания процессов, которые контролируют обмен между твердой Землей и атмосферой (Javoy, 1997; Tolstichin, Marty, 1998; Marty, Dauphas, 2003). Формирование N-H связей в расплавленном силикатном веществе приводит к существенному увеличению растворимости азота, которая достигает 2 вес.% для $\Delta \log fO_2(IW) = -(3-4)$. Таким образом, ранние продукты плавления Земли должны характеризоваться более высокими концентрациями азота по сравнению с содержанием азота в базальтах более поздних гео-

логических эпох при значениях fO_2 выше, чем fO_2 буферного равновесия IW. В последнем случае растворимость азота в виде молекулы N_2 составляет $p \times 10^{-4}$ % вес. (Miyazaki et al., 2004; Libourel et al., 2003).

Полученные экспериментальные данные позволяют считать, что глобальное повышение химического потенциала кислорода в теле планеты на заключительной стадии образования ядра при его взаимодействии с силикатной мантией согласно реакции (1) явилось причиной существенного изменения форм растворения углерода, водорода и азота в продуктах плавления мантии, в которых стали преобладать H_2O , CO_2 при подчиненных количествах CH_4 , H_2 , NH_3 .

Заключение

Формирование металлического ядра и сопряженное с ним крупномасштабное плавление силикатной части Земли являются ранними механизмами химической дифференциации мантии, которые должны были бы оказать влияние на окислительно-восстановительное состояние и состав летучих компонентов планетарного вещества. Понимание их природы имеет исключительное значение для выяснения последующих путей эволюции Земли. Это плавление происходило в присутствии металлической фазы железа и, соответственно, при низких значениях fO_2 . Экспериментальные исследования растворимости Н и С в магматических расплавах в области устойчивости металлического Fe вскрыли важную особенность окислительно-восстановительных реакций в силикатных жидкостях, которая не имела достаточного экспериментального подтверждения. Показано, что в области стабильности Fe-Si металлической фазы при давлениях, соответствующих глубинам 100–150 км, плавление приводит к формированию силикатных жидкостей, содержащих Н и С как в окисленной (H_2O , OH^- , CO_3^{2-}), так и в восстановленной формах (H_2 , CH_4 , SiC, C), а также азота в форме NH_3 и частично в молекулярной форме. Соотношения между ними находятся в существенной зависимости от fO_2 .

Экспериментальные данные приводят к заключению о существенном влиянии летучести кислорода и жидкого металлического Fe на соотношение соединений водорода и углерода в зонах крупномасштабного плавления ранней восстановленной мантии. В рамках представлений о многостадийном характере эволюции металлического ядра Земли (Galimov, 2005) раннее плавление мантии в присутствии металлической фазы приводило к образованию восстановленных расплавов, главными летучими соединениями которых являлись CH_4 и H_2 с подчиненными количествами окисленных форм водорода (OH^- , H_2O). На второй стадии формирования ядра, когда оно вступило в химическое взаимодействие с силикатной мантией согласно реакции (1), глобальное повышение

химического потенциала кислорода в теле планеты привело к формированию в расплавах окисленных фаз С и Н (H_2O , CO_2). С этой стадией эволюции мантии связывается изменение составов газов высокотемпературного вулканизма в сторону увеличения в них содержания H_2O и CO_2 с подчиненными количествами CH_4 и H_2 .

Литература

- Арискин А. А., Борисов А. А., Бармина Г. С. (1992) Моделирование равновесия железо-силикатный расплав в базальтовых системах // Геохимия. № 9. С. 1231–1240.
- Галимов Э. М. (2001) Феномен жизни: между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М.: URSS. 256 с.
- Козарко Л. Н. (1998) Щелочной магматизм в ранней истории Земли // Петрология. Т. 6. № 3. С. 251–258.
- Литвин Ю. А. (1981) К методике исследования при высоком давлении фазовых равновесий с участием железо-содержащих магматических расплавов // Геохимия. № 8. С. 1234–1242.
- Рябчиков И. Д., Грин Д. Х., Уолл В. Дж., Брей Г. П. (1981) Состояние окисления углерода в пределах зоны пониженных скоростей // Геохимия. № 2. С. 221–232.
- Abe Y. (1993) Physical state of very early Earth // Lithos. V. 30. P. 223–235.
- Abe Y., Ohtani E., Okuchi T., et al. (2000) Water in the Early Earth. In: Origin of the Earth and Moon / Eds. R. M. Canup, K. Righter. The University of Arizona Press, Tucson. P. 413–433.
- Allegre C. J., Poirier J.-P., Hulmer E., Hofman A. W. (1995) The chemical composition of the Earth // Earth Planet. Sci. Lett. V. 134. P. 515–526.
- Andersen T., Burke E. A. J., and Austrheim H. (1989) Nitrogen-bearing, aqueous fluid inclusions in some eclogites from the Western Gneiss Region of the Norwegian Caledonides. Contrib. Mineral. Petrol. V. 103. P. 153–165.
- Arculus R. J. (1985) Oxidation status of the mantle: past and present. // Annual Review of Earth and Planetary Science. V. 13. P. 75–95.
- Ballhaus C. (1993) Redox states of lithospheric and asthenospheric upper mantle. // Contribs Mineral. Petrol. V. 114. P. 331–348.
- Bezmen N. I., Zharikov V. A., Epelbaum M. B., et al. (1991) The system $NaAlSi_3O_8-H_2O-H_2$ (1200°C, 2 kbar): the solubility and interaction mechanism of fluid species with melt. // Contribs. Mineral. Petrol. V. 109. P. 89–97.
- Bohlen S. R., Boettcher A. L. (1982) The quartz – coesite transformation: A precise determination and the effects of other components. // Jour. Geophys. Res. V. 87. P. 7073.
- Busigny V., Cartigny P., Philippot P., Javoy M. (2004) Quantitative analysis of ammonium in biotite using infrared spectroscopy // Amer. Miner. V. 89. P. 1625–1630.
- Debernardi A., Ulrich C., Syassen K, and Cardona M. (1999) Raman linewidths of optical phonons in 3C-SiC under pressure: First-principles calculations and experimental results. // Phys. Rev. V. B 59. № 10. P. 6774–6783.

- Dianov E. M., Bubnov M. M., Gurianov A. N., et al.* (2000) Phosphosilicate glass optical fibers - a promising material for Raman lasers. Proc. EOCOC 2000, Sept. 3-7, Munich, Germany. 3. 135-136.
- Eggler D. H., Baker, D.* (1982) Reduced volatiles in the system C-O-H: implications to mantle melting, fluid formation, and diamond genesis. In: High Pressure Research in Geophysics / Eds. S. Akimoto and M. Manghnani. Tokyo, Japan, Center for Academic Publications. P. 237-250.
- Fine G., Stolper E.* (1985) The speciation of carbon dioxide in sodium aluminosilicate glasses. // *Contribs Mineral. Petrol.* V. 91. P. 105-121.
- France P. W., Carter S. F., Williams J. R.* (1984) NH_4^+ absorption in fluoride glass infrared fibers // *Jour. Amer. Ceram. Soc.* V.67. №11. P. C243-C244.
- Galimov E. M.* (2005) Redox evolution of the Earth caused by a multi-stage formation of its core // *Earth Planet. Sci. Lett.* V. 233. P. 263-276.
- Harlov D. E., Andrut M., Melzer S.* (2001) Characterisation of NH_4 -phlogopite (NH_4) (Mg_3) [$\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$] (OH)₂ and ND_4 -phlogopite (ND_4) (Mg_3) [$\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$] (OD)₂ using IR spectroscopy and Rietveld refinement of XRD spectra // *Phys. Chem. Minerals.* V. 28. № 2. P. 77-78.
- Holloway J. R., Jakobsson S.* (1986) Volatile solubilities in magmas: transport of volatiles from mantles to planet Surface // *Jour. Geophys. Res.* V. 91. № B4. P. D505-D508.
- Javoy M.* (1995) The integral Enstatite Chondrite model of the Earth. // *Geophys. Res. Lett.* V. 22. P. 2219-2222.
- Javoy M.* (1998) The Birth of the Earth's atmosphere: the behaviour and fate of the major elements. // *Chem. Geol.* V. 147. P. 11-25.
- Javoy M.* (1997) The major volatile elements of the Earth: origin, behavior, and fate // *Geophys. Res. Lett.* V. 24. P. 177-180.
- Kadik A., Pineau F., Litvin Y., et al.* (2000) Formation of carbon and hydrogen species in magmas at low oxygen fugacity. Goldschmidt 2000 September 3rd-8th, 2000 Oxford, UK. *Jour. Conf. Abstr.* V. 5. № 2. P. 564.
- Kadik A. A., Pineau F., Litvin Y. A., et al.* (2004) Formation of carbon and hydrogen species in magmas at low oxygen fugacity during fluid-absent melting of carbon-bearing mantle. // *Jour. Petrol.* V. 45. № 7. P. 1297-1310.
- Kadik A. A., Litvin Yu. A.* (2007) Magmatic transport of carbon, hydrogen and nitrogen constituents from reduced planetary interiors. LPS XXXVIII. 1020.
- Kadik A. A., Litvin Yu. A.* (2008) The role of the hydrogen and oxygen fugacity on the incorporation of nitrogen in reduced magmas of the early Earth's mantle. LPS XXXIX. 1037.
- Kadik A. A.* (1997) Evolution of Earth's redox state during upwelling of carbon-bearing mantle. // *Phys. Earth Planet. Inter.* V. 100. P. 157-166.
- Kasting J. F., Eggler D. H., Raeburn S. P.* (1993) Mantle redox evolution and oxidation state of the Archean atmosphere. // *Jour. Geol.* V. 101. № 2. P. 245-257.
- Keller W. E., Halford R. S.* (1949) Motions of Molecules in condensed systems. IV. The infra-Red Spectra for Ammonium Nitrate and Thallous Nitrate // *Jour. Chem. Phys.* V. 17. № 1. P. 26-30.
- Lespade P., Al-Jishi R., Dresselhaus M. S.* (1982) Model for Raman scattering from incompletely graphitized carbons. // *Carbon.* 5. 427-431.
- Libourel G., Marty B., Humbert F.* (2003) Nitrogen solubility in basaltic melt. Part I. Effect of oxygen fugacity // *Geochim. Cosmochim. Acta.* V. 67. P. 4123-4135.
- Luth R. W., Mysen B. O. and Virgo D.* (1987) Raman spectroscopic study of the solubility behavior of H_2 in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2$. // *Amer. Miner.* V. 72. P. 481-486.
- Marty B., Dauphas N.* (2003) The nitrogen record of crust-mantle interaction and mantle convection from Archean to Present // *Earth Planet. Sci. Lett.* V. 206. P. 397-410.
- Miyazaki A., Hiyagon H., Sugiura N., Hirose K., and Takahashi E.* (2004) Solubilities of nitrogen and noble gases in silicate melts under various oxygen fugacities: Implications for the origin and degassing history of nitrogen and noble gases in the Earth // *Geochem. Cosmochim. Acta.* V. 68. P. 387-401.
- Mysen B. O.* (1998) Interaction between aqueous fluid and silicate melt in the pressure and temperature regime of the Earth's crust and upper mantle // *N. Jb. Miner. Abh.* V. 172. № 2/3. P. 227-244.
- Mysen B. O., Virgo D.* (1986) Volatiles in silicate melts at high pressure and temperature, 2. Water in melts along the join $\text{NaAlO}_2-\text{SiO}_2$ and a comparison of solubility mechanisms of water and Auorine. // *Chem. Geol.* V. 57. P. 333-358.
- Neuville D. R., Mysen B. O.* (1996) Role of aluminium in the silicate network: In situ, high-temperature study of glasses and melts on the joint $\text{SiO}_2-\text{NaAlO}_2$. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* V. 60. P. 1727-1737.
- Newman S, Stolper E. M., Epstein S.* (1986) Measurement of water in rhyolitic glasses: Calibration of an infrared spectroscopic technique. // *Amer. Miner.* V. 71. P. 1527-1541.
- Pouchert C. G.* (1981) The Aldrich Library of Infrared Spectra. 3rd ed., Aldrich Chemical Co, 1203 pp.
- Roskosz M., Mysen B. O., Cody G. D.* (2006) Dual speciation of nitrogen in silicate melts at high pressure and temperature: An experimental study // *Geochem. Cosmochim. Acta.* V. 70. P. 2902-2918.
- Rouzaud J. N., Oberelin A., Beny-Baddez C.* (1983) Carbon films structure and microtexture (optical and electron microscopy, Raman spectroscopy) // *Thin solid Films.* V. 105. P. 75-96.
- Sasaki S.* (1990) The primary solar-type atmosphere surrounding the accreting Earth: H_2O -induced high surface temperature. In: *Origin of the Earth / Eds. H. E. Newsom and J. H. Jones.* Oxford Univ., New York. P. 195-209.
- Sobolev A. V., Chaussidon M.* (1996) H_2O concentrations in primary melts from supra-subduction zones and mid-oceanic ridges: Implications for H_2O storage and recycling in the mantle. // *Earth Planet. Sci. Lett.* V. 137. P. 45-55.
- Stolper E.* (1982) The speciation of water in silicate melts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* V. 46. P. 2609-2620.
- Taylor W. R., Green D. H.* (1987) The petrogenetic role of methane: Effect on liquidus phase relations and the solubility mechanism of reduced C-H volatiles. In: *Magmatic processes: Physicochemical principles.* The Geochemical Society, Special Publication. / Ed. B. O. Mysen. V. 1. P. 121-138.
- Tolstikhin I. N., Marty B.* (1998) The evolution of terrestrial volatiles: a view from helium, neon, argon and nitrogen isotope modeling // *Chem. Geol.* V. 147. P. 27-52.
- Touray J. C., Beny-Bassez C., Dubessy J., and Guilhaumou N.* (1985) Microcharacterization of fluid inclusions in minerals by Raman microprobe. *Scanning Electron Microscopy.* P. 103-118.

- Ulmer P., Luth R. W.* (1991) The graphite-COH fluid equilibrium in P, T, fO₂ space. An experimental determination to 30 kbar and 1600° C // *Contribs Mineral. Petrol.* V. 106. P. 265.
- Walter M. J., Newsom H. E., Ertel W., Holzheid A.* (2000) Siderophile elements in the Earth and Moon: Metal/silicate partitioning and implications for core formation. In: *Origin of the Earth and Moon* / Eds. R. M. Canup, K. Righter. The University of Arisona Press, Tucson. P. 265–289.
- Wanke H., Dreibus G.* (1984) Chemistry and Accretion of Earth and Mars. *LPC XV.* P.884–885.
- Wanke H.* (1981) Constitution of terrestrial planets // *Phil. Trans. Royl. Soc., London A.* V. 303. P. 287–302.
- Wetherill G. W.* (1990) Formation of the Earth. // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* V. 18. P. 205–256.
- Wood B. J., Bryndzia L. T., Johnson K. E.* (1990) Mantle oxidation state and its relationship to tectonic environment and fluid speciation. // *Science.* V. 248. P. 337–345.

ФОРМИРОВАНИЕ ПЕРВОГО СИАЛИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ЗЕМЛИ: ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ И ИСТОЧНИКИ

С. А. Силантьев, Е. В. Бибилова, А. А. Аriskин

*Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН
silantyev@geokhi.ru*

Рассмотрены возможные механизмы образования первого в геологической истории Земли кислого вещества с учетом ограничений, следующих из изотопно-геохимических и петрологических данных. В рамках проблемы образования и эволюции первого в истории Земли сиала хадейский отрезок земной истории был разделен на два этапа, отвечающих доминированию двух различных механизмов сегрегации внутри литосферы древней Земли корового субстрата кислого состава. Первый этап соответствует заключительным стадиям остывания колонны расплавов, отделившихся от примитивной мантии при очень высоких степенях плавления. При этом в магматической колонне была сформирована трехслойная гетерогенная система, включающая уплотненные (частично затвердевшие?) продукты ранней кристаллизации – «кумуляты», существенно жидкую остаточную суспензию кристаллов в расплаве, а также верхний переходный слой, где температура менялась от ликвидуса суспензии до субсолидусной – соответственно температуре поверхности и скорости ее остывания. На этом этапе в результате эволюции верхнего переходного слоя на заключительных стадиях кристаллизации магматического расплава произошла сегрегация и обособление на его поверхности первых кислых продуктов дифференциации силикатной оболочки Земли. Второй этап, по-видимому, начался после формирования верхней и нижней мантии и включает образование базальт-коматиитовой протокры, фрагменты которой в корневых частях нисходящих ветвей гидротермальных систем хадейского океана подвергались частичному плавлению с участием высокотемпературного флюида морского происхождения. Таким образом, на этом этапе тела жильных гранитоидов формировались внутри протокры в результате гидротермального анатексиса.

Введение

В настоящее время принято считать, что история Земли как твердого планетного тела включает следующие главные события, определившие ход ее дальнейшей геологической эволюции:

- 1) гравитационное разделение протоматериала Земли на ядро и силикатную мантию;
- 2) плавление и дифференциация силикатной мантии;
- 3) формирование гидросферы и атмосферы;
- 4) образование базальтовой протокры, состоящей из продуктов плавления силикатной мантии;
- 5) формирование древнейших комплексов ТТГ (тоналит-гранодиорит-гранодиорит), послуживших основным компонентом состава первых континентов Земли.

Для Хадейского зона геологической истории Земли (4,5–3,8 млрд лет назад) можно ожидать присут-

ствие примитивной протокры, по строению напоминающей разрез современной океанической коры, так как процессы петрогенезиса в современных срединно-океанических хребтах, по существу, производят комплексы пород, проявления которых установлены также в древнейших коровых образованиях Земли: базальтовый слой (базальт-коматиитовая кора), тоналит-гранодиоритовый интрузивный комплекс (ТТГ) и гидротермальные рудопроявления, а также связанные с ними металлоносные осадки. Возможно, наиболее принципиальный вопрос, содержащийся в проблеме состава и происхождения земной протокры, заключается в определении времени и механизма появления первого (хадейского) сиалического субстрата, признаки которого, как принято считать, фиксируются по изотопному возрасту детритового циркона в древнейших метаосадочных комплексах кратона Илгарн, Австралия (4,4–4,0 млрд лет). Таким образом, существенным пунктом в обсуждаемой проблеме является реконструкция механизма образования и возможных обогащенных кремнеземом и алюминием источников магматических расплавов в условиях Хадейского зона развития Земли. Важно заметить, что любые подобные реконструкции неизбежно будут иметь спекулятивный характер, поскольку коровые породы кислого состава с возрастом более 3,9 млрд лет

Авторы признательны академику Э. М. Галимову за плодотворные дискуссии, посвященные проблеме образования земной протокры. Настоящее исследование проводилось в рамках темы 1.2.1 «Реконструкция процессов становления и состава первичных коры и гидросферы Земли» (Программа № 18 Президиума РАН «Происхождение и эволюция жизни», раздел «Происхождение жизни на Земле»).

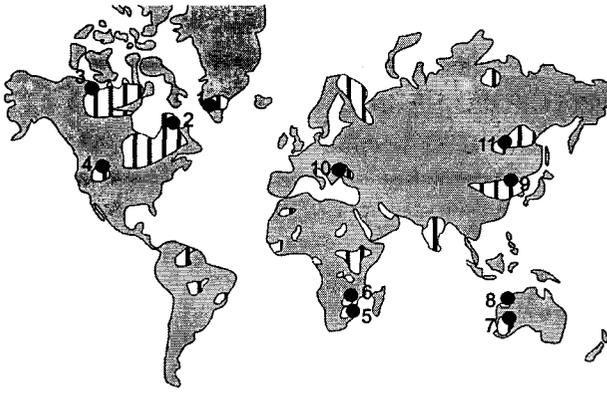


Рис. 1. Распространенность архейских (древнее 2,5 млрд лет) кратонов (заштрихованные области) на поверхности Земли. Цифры соответствуют: 1 – Северо-Атлантический кратон (1 – Зап. Гренландия Итсак, Исуа; 2 – Лабрадор, Уйвак); 3 – Слэйв (Акаста); 4 – Вайоминг; 5 – Каапвааль; 6 – Зимбабве; 7 – Илгарн; 8 – Пилбара; 9 – Северо-Китайский; 10 – Украинский; 11 – Алданский

до настоящего времени в земных объектах не установлены, а изучение начальных процессов формирования коры Земли затруднено ограниченностью выходов и плохой сохранностью древнейших пород на поверхности Земли (рис. 1).

Первым глобальным геологическим событием, определившим дальнейшую эволюцию вещества Земли и его стратификацию с образованием первой протокры, явилось разделение земного протовещества в результате его плавления и гравитационной сепарации на ядро и мантию. Большая часть объема земного ядра (90–95 %) была образована, за счет аккумуляции Fe, рядом сидерофильных элементов (преимущественно Ni), а также некоторыми легкими элементами (S, возможно O и др.) в течение первых 50–100 млн лет геологической истории Земли (Сафронов, 1982; Ringwood, 1986; Галимов, 1995; Allegre et al., 2008). Согласно (Galimov, 2005), в последующие 200–300 млн лет наращивание тела земного ядра происходило за счет мантийного FeO при диспропорционировании вюститита на Fe и Fe₃O₄, что привело к изменению окислительно-восстановительных условий в мантии от уровня, соответствующего буферу IW, до – QFM. Перенос Fe, направленный к границе ядра и мантии Земли, возможно, положил начало стационарной мантийной конвекции и обеспечил генерацию тепла и поддержание суперadiaбатического градиента в мантии (Galimov, 2005).

Характер вещественной эволюции протокры Земли в первые 0,5 млрд лет в значительной мере контролировался ударными процессами, которые на ранних этапах аккреции служили одним из энергетических источников нагрева прото-Земли и участвовали в плавлении протокры Земли (Сафронов, 1982; Ringwood, 1986; Яковлев и др., 2000). Формирование обогащенного SiO₂ вещества, согласно (Яковлев и др., 2000), могло быть связано с ударно-испарительной дифференциацией (селективное испарение силикатно-

го вещества при высоких температурах). Последний механизм, учитывая высокие температуры, сопровождавшие высокоскоростные импактные события (порядка >1800 °K) при падении тел с радиусом не менее 30 км, очевидно мог быть эффективным в последовательном накоплении кислого корового материала в результате реконденсации пара, выделяющегося при импакте, на средней и поздней стадиях аккреции Земли.

Предполагается, что древнейшим минеральным объектом Земли (4,4–4,0 млрд лет) является детритовый циркон из метаконгломератов Джек Хиллс, относящихся к кратону Йилгарн (Западная Австралия) (Peck et al., 2001). О магматическом протолите, к которому мог бы относиться этот минерал, ничего не известно, и можно полагать, что он не сохранился. Характерными геохимическими особенностями части древних цирконов являются несколько повышенная, по сравнению с мантийной, величина δ¹⁸O, обогащение в ряде случаев легкими редкоземельными элементами и достаточно низкая температура кристаллизации (около 700 °C). Указанные особенности состава этих цирконов позволили некоторым исследователям (Peck et al., 2001; Wilde et al., 2001) предполагать их кристаллизацию в породах гранитного состава. Вэлли с соавторами (Valley et al., 2002) считают, что уже спустя 160 Ма после аккреции Земли температура ее поверхности была достаточно низкой для образования водных резервуаров. Имеются и более смелые предположения о возрасте первой гидросферы Земли – 50 млн лет после аккреции планеты (Sankaran, 2003). В древнейших водных резервуарах Земли, согласно существующим представлениям (например, Nutman et al., 1996; Mojzsis, Harrison, 2000), уже функционировали активные гидротермальные системы, в результате деятельности которых были сформированы железистые кварциты формации BIF («banded iron formation»). Следует подчеркнуть, что именно для железистых кварцитов западной Гренландии с возрастом >3,9 Ма Мойзисом с соавторами (Mojzsis et al., 1996) были получены данные об изотопном составе углерода, свидетельствующие о биоорганической активности, имевшей место во время образования этих пород.

Таким образом, наибольший интерес в контексте проблемы реконструкции состава и механизмов образования первого силикатного субстрата Земли представляют первые сотни миллионов лет ее существования. В настоящем исследовании рассмотрены возможные механизмы образования первого в геологической истории Земли кислого вещества с учетом ограничений, следующих из изотопно-геохимических и петрологических данных.

Принятые допущения и ограничения

Изотопная геохимия

Проблема эволюции Земли на самой ранней стадии ее формирования, разделения на оболочки и воз-

никновения протокры, несмотря на огромный объем накопленных к настоящему времени данных и разнообразие предложенных гипотез, остается остро дискуссионной. В решении этой проблемы ключевую роль играют методы изотопной геохимии, позволяющие реконструировать геохимический облик главных резервуаров, участвовавших в образовании первой коровой оболочки Земли и ее первого силиката в частности, а также оценить длительность главных процессов корообразования в Хадее. Несомненно также, что геофизические и петрологические модели раннего корообразования Земли должны учитывать ограничения, следующие из комплекса данных по различным изотопным системам. Прогресс в этой области наук о Земле обеспечен значительными достижениями в развитии изотопных методов исследования, как в плане вовлечения новых изотопных систем и совершенствования традиционных изотопных методов, так и в повышении чувствительности и точности сопутствующих аналитических процедур.

Для решения проблемы реконструкции основных этапов и процессов формирования оболочек Земли на ранних этапах эволюции используются как традиционные изотопные системы: $^{238,235}\text{U}$ - ^{232}Th - $^{206,207,208}\text{Pb}$, ^{147}Sm - ^{143}Nd , ^{87}Rb - ^{87}Sr , ^{176}Lu - ^{176}Hf , ^{187}Re - ^{187}Os , так и усиленно развиваемые в последние годы короткоживущие изотопные системы ^{146}Sm - ^{142}Nd , ^{182}Hf - ^{182}W , ^{129}I - ^{244}Pu - ^{129}Xe . Различие геохимических свойств материнского и дочернего элемента приводит к разделению их в ходе магматической дифференциации, в том числе при формировании оболочек Земли, и таким образом позволяет оценить время разделения первичного вещества Земли и формирования ранней коры Земли. Так, применение ^{182}Hf - ^{182}W изотопной системы, период полураспада которой составляет около 9 млн лет, позволило достаточно точно оценить время формирования металлического ядра Земли и постулировать окончание основных процессов формирования ядра в течение первых 30–50 млн лет (максимально до 100 млн лет) после аккумуляции основной массы вещества Земли (Brandon, Walker, 2005; Wood, Halliday, 2005; Jacobsen, 2005). Точные данные по короткоживущей изотопной системе ^{129}I - ^{244}Pu - ^{129}Xe получены и для времени образования атмосферы Земли, также оценивающей время формирования первой восстановленной атмосферы Земли примерно в 50–100 млн лет (Ozima, Podosek, 1999).

Ниже рассматриваются ограничения, которые дают изотопные системы для оценок возраста и геохимических особенностей древнейших пород Земли, относимых к Хадейскому эону истории Земли (4,50 млрд лет – 3,8 млрд лет назад). Общеизвестно, что лучшим изотопным геохронометром являются акцессорные цирконы магматических пород. U-Th-Pb изотопная система цирконов магматического генезиса определяет время их кристаллизации. Однако эта изотопная система цирконов имеет определенные ограничения при датировании древнейших пород. Под воздействием радиоактивного излучения урана и то-

рия с течением времени кристаллическая структура цирконов переходит в полу- или полностью метамиктное состояние. Такие цирконы, легко вступая в элементный и изотопный обмен с окружающей средой, могут терять накопленный радиогенный свинец. В ходе дальнейшей метаморфической истории произошедшие нарушения в составе минерала будут закреплены в его измененной структуре (перекристаллизованной модификации). По таким измененным цирконам могут быть получены как заниженные, так и завышенные значения возраста (Black et al., 1986).

Как уже указывалось выше, самыми древними сохранившимися коровыми образованиями нашей планеты являются кластогенные цирконы, обнаруженные в конгломератах и песчаниках зеленокаменного пояса Илгарн, Западная Австралия, возрастом около 3,0 млрд лет. Возраст 10 % цирконов, выделенных из этих пород, по результатам анализа на ионном микрозонде SHRIMP оказался выше 4,0 млрд лет, достигнув в единственном зерне 4,4 млрд лет. Однако как возраст отдельных зерен и их частей, так и поведение различных изотопных систем в этих цирконах крайне неустойчивы. В цирконовой фракции преобладают кристаллы возрастом 3,6–3,7 млрд лет, что соответствует возрасту вмещающих зеленокаменный пояс Илгарн гнейсов. Во всех цирконах полностью нарушена Sm-Nd изотопная система, что ставит под сомнение и данные о распределении в них редкоземельных элементов – показатель, часто используемый как геохимический индикатор генезиса цирконов. С другой стороны, изотопный состав кислорода в древнейших цирконах и температуры их кристаллизации, определенные по титановому геотермометру, также не позволяют сделать однозначные выводы о природе среды и условиях образования этой фазы (Nemchin et al., 2006, Valley et al., 2006). В этом контексте следует, однако, заметить, что титановый геотермометр, предложенный в (Watson, Harrison, 2005) и основанный на оценке содержания титана в цирконе, хорошо зарекомендовал себя при термометрии современных океанических плагиогранитов, предоставив данные, хорошо согласующиеся с температурами, полученными для тех же пород с помощью других геотермометров. Куган и Хинтон (Coogan, Hinton, 2006), а также Кавозье с коллегами (Cavosie et al., 2005) отмечают, что низкие температуры кристаллизации, легкий состав редкоземельных элементов-примесей и несколько повышенная величина отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, характерные для древних цирконов, необязательно требуют существования континентальной коры и обширных водных бассейнов. Согласно мнению этих авторов, имеющиеся данные не исключают вероятности образования подобных цирконов в пределах коры базальтового состава. Более того, часть высоких значений $\delta^{18}\text{O}$ позже была подвергнута ревизии в работе Немчина с соавторами (Nemchin et al., 2006). Транспорт древнейших цирконов в бассейны осадконакопления и их длительное

пребывание там могут в еще большей степени способствовать изменению их начальных изотопных маркеров. Например, экспозиция «метамиктных» цирконов в водной среде при формировании осадков не могла не привести к нарушению всех изотопных систем, включая U-Pb, определяющую возраст кристаллизации минерала. Все перечисленные факторы не позволяют использовать возрастные данные, полученные по подобным цирконам, для суждения об их возрасте и генезисе. Это относится и к единичным зернам древних цирконов в гнейсах Акаста (провинция Слэйв, Канада), которые многие исследователи рассматривают как ксенокристы некоего протолита в ортогнейсах (Kamber et al., 2001).

В данном обзоре мы ограничимся рассмотрением поведения изотопных систем в породах в целом. Древнейшим сохранившимся останцем архейской коры на нашей планете является Северо-Атлантический кратон, включающий высокометаморфизованные ортогнейсы Западной Гренландии и Лабрадора, а также древнейшие супракрустальные породы зеленокаменного пояса Исуа. Детальное изучение прекрасно сохранившихся выходов этих пород проводится начиная с 1970-х гг. (Black et al., 1971). Определения, полученные с помощью всех примененных изотопных систем для датирования гнейсов Амитсок, дали значения возраста 3650 ± 100 млн лет, продемонстрировав сохранность этих изотопных систем, несмотря на наложение более поздних метаморфических процессов (Moorbath et al., 1986). При изучении Sm-Nd и Lu-Hf изотопных систем в ортогнейсах (породы в целом) всех древнейших кратонов были получены положительные величины $\epsilon Nd(T)$ и $\epsilon Hf(T)$, свидетельствующие о том, что источником родительских для их протолита расплавов была деплетированная мантия (Caro et al., 2006). Полученные величины ϵ невелики; так, ϵNd для всего архейского периода лежат в интервале от +2 до +1, а величина ϵHf почти всегда в два раза выше из-за разницы в константах распада.

В последние годы в связи с разработкой и совершенствованием изотопных методов ортогнейсы Гренландии и Лабрадора, а также осадочные породы пояса Исуа подверглись новой волне изучения. Наиболее информативные данные были получены по свинец-свинцовой и $^{146}\text{Sm}-^{142}\text{Nd}$ изотопным системам. Исключительно интересна в этом плане работа Б. Камбера с соавторами (Kamber et al., 2003), которые исследовали изотопный состав свинца, как в ортогнейсах, так и в полевых шпатах из пород Гренландии и Лабрадора. Древнейший гнейсовый комплекс Гренландии – Итсак – неоднороден как по возрасту, так и по изотопно-геохимическим характеристикам. Основной объем пород комплекса сформировался 3,6–3,7 млрд лет назад, но в последние годы была обнаружена более древняя часть комплекса, развита к югу от зеленокаменного пояса Исуа и обозначаемая в публикациях как SIGB («South Issua Green-

stone Belt») (Nutman et al., 1999). Возраст этих гнейсов более 3,8 млрд лет (древнейшее значение возраста цирконов 3,81–3,82 млрд лет). По результатам исследования различных изотопных систем, и в первую очередь Sm-Nd, гнейсы комплекса сформировались 3,6–3,7 млрд лет назад из уже деплетированной мантии ($\epsilon Nd(T) = +1,9 \pm 0,6 (2\sigma)$), что подтверждалось и данными по изучению изотопного состава свинца. В то же время, результаты нового изучения изотопного состава свинца (Kamber et al., 2003) показали, что формирование протолита тоналитовых и монцодиоритовых гнейсов SIGB возрастом более 3,8 млрд лет, возможно, происходило не из деплетированной мантии, а при плавлении дифференцированной древней «базальтовой» коры (возрастом около 4,3 млрд лет с более высокой величиной μ ($^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$)). Изотопные исследования показали, что для древнейших комплексов пород кратонов нашей планеты характерны повышенные значения величины μ (high μ). Такими кратонами являются Северо-Атлантический (Kamber et al., 2003), Слэйв (Bowring et al., 1989), Зимбабве (Taylor et al., 1991), Илгарн (Fletcher et al., 1988), Вайоминг (Wooden, Muller, 1988) и, возможно, некоторые другие. С другой стороны, протолит ортогнейсов кратонов Пилбара и Каапвааль с возрастом 3,6–3,7 млрд лет, судя по имеющимся данным, был сформирован из резервуара с низким значением μ . Здесь следует обратить внимание на то, что в настоящее время оба указанных кратона расположены в Южном полушарии, для современных MORB которого также характерны низкие μ , что дало основание Дугласу с соавторами (Douglass et al., 1999) выделить для мантии Южного полушария Земли, продуцирующей эти составы MORB, резервуар LOMU («low μ »), который, по мнению этих авторов, определяет изотопную специфику базальтов Южной Атлантики и Индийского океана и таким образом соответствует планетарной изотопной аномалии DuPal.

В упомянутых выше работах было получено хорошее согласование изотопных данных с предположением о выплавлении ортопоруд из базальтовой коры возрастом 4,3 млрд лет с $\mu = 10,5$. Древний возраст кратона Зимбабве был подтвержден также результатами изучения изотопного состава осмия в хромитах, выделенных из ультраосновных пород, возраст которых ранее определялся интервалом 2,7–3,5 млрд лет. Согласно полученным Re-Os изотопным данным, возраст субконтинентальной литосферной мантии под кратоном Зимбабве более 3,8 млрд лет (Nagler et al., 1997).

Другим важным источником информации о времени формирования ранней коры Земли является поведение короткоживущей изотопной системы $^{146}\text{Sm}-^{142}\text{Nd}$ в древнейших земных породах (Bennett et al., 2007; Caro et al., 2006). Период полураспада изотопа ^{146}Sm составляет всего 103 млн лет, поэтому на современном уровне исследований эта изотопная система может обнаружить эффект Sm-Nd фракционирования, если оно имело место до 4,2 млрд лет

назад. Аномалии ^{142}Nd в архейской мантии были ничтожны и не могли превышать 30 ppm из-за низкой распространенности ^{146}Sm в Солнечной системе и очень низкой величины $\epsilon^{143}\text{Nd}$ (+1–+3), наблюдаемой в архейских породах. Для проведения исследований требовался исключительно высокий уровень аналитических исследований. Разработав высокочувствительные и точные методы анализа, Каро с коллегами (Caro et al., 2006) проанализировали более 20 древнейших пород из Западной Гренландии, провинции Слейв (Канада), блока Илгарн (Западная Австралия) и Барбертона (Южная Африка). Коллекция древнейших коровых образований Западной Гренландии в этом исследовании включала следующие породы: терригенные осадки ЗП Исуа – их возраст, согласно Sm-Nd изохроне, составляет 3744 ± 46 млн лет при первичной величине $\epsilon^{143}\text{Nd} = +1,9 \pm 0,6\epsilon$; метаморфизованные базальты из ЗП Исуа; ортогнейсы комплекса Итсак с возрастом 3640 ± 120 млн лет (Sm-Nd изохрона, $\epsilon^{143}\text{Nd} = 0,9 \pm 1,4\epsilon$); образец ортогнейса SIGB с возрастом 3812 ± 12 млн лет (Kamber et al., 2003). В коллекцию входили также образцы гнейсов Акаста (Канада), возраст которых по Sm-Nd изохроне составил 3371 ± 59 млн лет с $\epsilon^{143}\text{Nd} = -5,6 \pm 0,7$ (Moorbath et al., 1997) и которые содержат цирконы с возрастом до 4,2 млрд лет (Bowring, Williams, 1999). Были изучены также 4 образца коматиитов из ЗП Барбертон (Южная Африка), возраст которых по Sm-Nd изохроне составил 3540 ± 30 млн лет и приведен в (Hamilton et al., 1983).

В результате прецизионного аналитического изучения этой коллекции было установлено, что аномалии ^{142}Nd наблюдаются только во всех образцах, отобранных в Западной Гренландии. Вариации указанных аномалий содержания ^{142}Nd составили от $7,6 \pm 2,7$ до $15,2 \pm 2,3$ ppm (2σ) (рис. 2).

Поскольку эффективность радиоактивного распада ^{146}Sm после 4,2 млрд лет ничтожна, нельзя ожидать ощутимой аномалии $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в коровых объектах, образованных позже этого времени. Наличие положительной аномалии ^{142}Nd в раннеархейской мантии говорит о том, что мантия Земли испытала Sm-Nd фракционирование на самой ранней стадии своей эволюции. Отсутствие аномалии в более молодых породах и в MORB предполагает полную гомогенизацию магмагенерирующей мантийной оболочки Земли в течение последних 4 млрд лет, не оставившую в современной мантии памяти о раннем фракционировании. Из всех пород Западной Гренландии максимальные аномалии ^{142}Nd были обнаружены в терригенных осадках ($7,6 \pm 2,7$ ppm – $15,4$ ppm (2σ)). Такой разброс измеренных содержаний ^{142}Nd может быть связан с различиями в составе пород, служивших источниками вещества для протолита метаосадков (Caro et al., 2006). В метаморфизованных базальтах ЗП Исуа установленные аномалии ^{142}Nd составляют около $10,7 \pm 0,3$ ppm (2σ). В ортогнейсах комплекса Итсак эта аномалия несколько ниже – $7,9 \pm 1,5$ ppm (2σ). По мнению авторов цитируемой работы, в формиро-

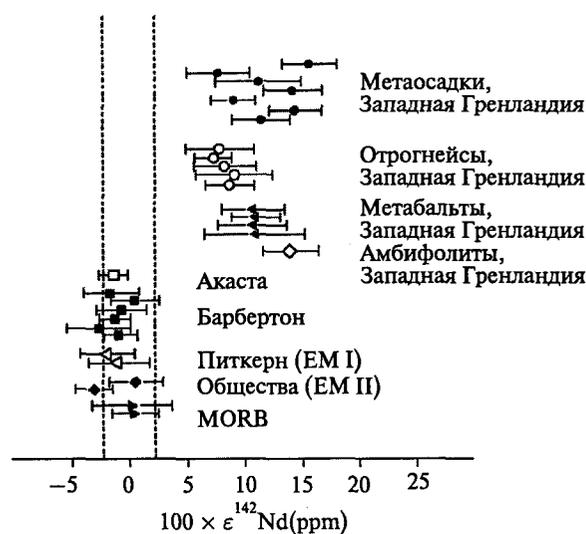


Рис. 2. Вариации $\epsilon^{142}\text{Nd}$ в архейских породах Западной Гренландии, Барбертона, Акасты и в современных океанических базальтах по (Caro et al., 2006). Только в образцах Западной Гренландии имеется избыток ^{142}Nd

вании протолита этих ортогнейсов наряду с мантийной могла участвовать и коровая компонента. Ни в коматиитах Барбертона ($\epsilon^{142}\text{Nd} = -1,1 \pm 2,4$ ppm), ни в ортогнейсах Акасты ($\epsilon^{142}\text{Nd} = 0,9 \pm 1,3$ ppm), ни в кластогенных цирконах возрастом более 4,0 млрд лет из кварцитов блока Илгарн, Западная Австралия (Caro et al., 2008), аномалий ^{142}Nd обнаружено не было.

Существование положительной аномалии ^{142}Nd в породах Западной Гренландии, имеющих возраст 3,8–3,6 млрд лет, ограничивает время фракционирования Sm-Nd изотопной системы первыми 400 млн лет истории Земли. Одной из распространенных моделей эволюции верхних оболочек Земли является быстрое образование мафического слоя вскоре после формирования Земли путем сегрегации расплава при кристаллизации огромных объемов магмы («магматического океана») (Solomatov, Stevenson, 1993a, b; Abe, 1997; Solomatov, 2000; Caro, 2005). Именно эта модель формирования коры, по (Caro et al., 2006), лучше всего удовлетворяет данным по наличию аномалии ^{142}Nd в мантии.

Установленные в древнейших породах архея изотопные характеристики Nd и согласование данных по $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ изотопной системе требуют длительной изоляции хадейской протокры от магмагенерирующих мантийных резервуаров (Caro et al., 2006), которая в случае базальтов Западной Гренландии могла составлять около 700–800 млн лет. Такая длительная изоляция протокры Земли могла осуществляться по двум альтернативным геодинамическим сценариям: находиться в виде коровой оболочки на поверхности Земли (Galer, Goldstein, 1991), либо в виде рециклированной коры на границе ядро–мантия (Tolstikhin, Hofmann, 2005). Имея в виду последний сценарий, следует заметить, что существуют серьезные изотопные ограничения на распространение суб-

дукционного механизма эволюции литосферы на период Хадея. Эти ограничения связаны с отсутствием изотопных данных о существовании обогащенных в геохимическом отношении мантийных резервуаров в интервале времени 4,5–4,0 млрд лет назад (исключение составит протолит тоналитов к югу от Исуа (Гренландия) (Kamber et al., 2003). Таким образом, из синтеза приведенных данных по поведению используемых в настоящее время изотопных систем в древнейших коровых объектах Земли следует допустить, что формирование первой сиалической коры произошло не ранее 4,0–3,5 млрд лет назад, а первая кора хадейской Земли имела преимущественно базальтовый состав (Chase, Patchett, 1988; Galer, Goldstein, 1991).

Резюмируя приведенный выше обзор современных изотопно-геохимических и геохронологических данных для древнейших пород Земли, можно сформулировать следующие ограничения, которые необходимо учитывать при реконструкции геохимической природы резервуаров, участвовавших в образовании первого сиала Земли, а также характера хедианских корообразующих процессов:

1. Наличие аномалии ^{142}Nd , продукта распада короткоживущего изотопа ^{146}Sm (период полураспада 103 млн лет), в базальтах, ортогнейсах и кластических осадках Западной Гренландии свидетельствует о ранней дифференциации вещества Земли (100–250 млн лет после аккреции) на «обедненную» мантию и «обогащенную» (базальтовую) кору (Caro et al., 2006; 2008).
2. Данные о поведении свинец-свинцовой изотопной системы в древнейших породах Западной Гренландии и Лабрадора свидетельствуют о том, что протолит этих пород имел возраст около 4,3 млрд лет и что ортогнейсы возрастом 3,81 млрд лет были выплавлены из «обогащенной» коры, имеющей мафитовый (базальтовый) состав и высокую величину μ ($^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb} = 10,9$) (Kamber et al., 2003).
3. Древнейшие кратоны Земли (Северо-Атлантический, Слейв, Илгарн, Зимбабве) характеризуются высокой величиной μ (high- μ). С другой стороны, комплексам пород кратонов Пилбара и Каапвааль, в которых не обнаружены образования древнее 3,65 млрд лет, свойственны более низкие значения величины μ .
4. Литосферная мантия под кратонами формировалась одновременно с формированием сиалической коры. Возраст субконтинентальной литосферной мантии под кратоном Зимбабве согласно Re-Os изотопным данным в хромитах архейских ультраосновных пород оценивается значением более 3,8 млрд лет.
5. Отсутствие сиалического корового вещества в кластических породах архея свидетельствует о мафическом составе ранней коры, о ее неустой-

чивости и о сохранности лишь в ограниченном количестве древних кратонов.

6. Самая масштабная эпоха формирования ранней сиалической коры соответствует интервалу времени 3,8–3,5 млрд лет назад.

Петрологические данные и проблема воды

Минеральный и химический состав древнейших комплексов пород Земли является основным источником информации для построения петрологических моделей образования земной протокры и первого земного сиала. Эти данные позволяют сформулировать петрологические ограничения на реконструкции условий петрогенезиса на хадейском этапе эволюции Земли.

Во многих работах последних лет предполагается, что ключ к решению проблемы возникновения первой в истории Земли коровой оболочки следует искать вне архейских вещественных комплексов Земли. Действительно, Луна и возможно планеты земной группы, в отличие от Земли, «застыли» в своем геологическом развитии на самой ранней стадии корообразования (например, Ringwood, 1986; Taylor, 1986; Галимов, 1995). Лунные анортозиты, слагающие материковые поднятия Луны, вместе с ассоциирующими с ними магнезиальными плутоническими породами (троктолиты, нориты, дуниты), по данным изотопных исследований (Dash et al., 1989; Snyder et al., 2000; Longhi, 2003), образуют древнейшее вещество лунной коры (возраст 4,45–4,29 Ga). Брекчированный материал древних лунных материков (включая анортозиты) превалирует над базальтами более молодых морских бассейнов Луны и соотносится с ними по площади распространения как 83/17 (Рингвуд, 1982). Очевидно, что распространенность в древней лунной коре анортозитов позволяет рассматривать эти породы в качестве ключевого объекта в изучении древнейших корообразующих магматических систем Земли и Луны.

Предполагается, что лунные анортозиты были сформированы за счет двух возможных механизмов петрогенезиса: при фракционировании (флотации) плагиоклаза в лунном магматическом океане, имевшем мощность до нескольких сотен километров, или при длительном пульсационном магматическом процессе, возможно схожем с механизмом образования плутонических мафических комплексов коры древнего океана Земли (Ashwal, Myers, 1994; Winter, 2004). Первый из указанных механизмов включает дифференциацию лунного магматического океана (ЛМО), приводящую к образованию анортозитовой коры и магматических резервуаров, ответственных за формирование ассоциирующих с анортозитами магнезиальных плутонических пород (Longhi, 2003). Некоторыми авторами (Warren, 1986; Hess, 1994; Апискин, 2007) подчеркивается, что модели лунного петрогенезиса, базирующиеся на представлениях о существ-

вовании на ранних этапах эволюции Луны магматического океана, порождают проблему генезиса троктолитов (OI+PI), которые невозможно произвести при магматической эволюции источника хондритового состава. Есть основания полагать, что с той же проблемой можно столкнуться при изучении древнейших габбро-троктолит-анортозитовых комплексов Земли. Таким образом, принципиальным моментом в реконструкции природы магматических источников древнейшего корового субстрата Луны и Земли является расшифровка природы генетических связей, существующих между анортозитами, магнезиальными породами и габбро-троктолитами.

Петрологические и геохимические данные о древнейших (>3 Ga) анортозитах Земли крайне скудны, и результаты предпринятого в настоящем исследовании поиска продемонстрировали, что этот тип коровых образований имеет исключительно малую распространенность среди древнейших архейских комплексов пород. Большая часть древних анортозитов Земли имеет возраст от 3,2 до 2,8 Ga (Winter, 2004) и, таким образом, была сформирована в период образования главных магматических серий ЗП (архейские зеленокаменные пояса), для которых наиболее индикаторной является коматиит-базальтовая ассоциация. Проблема происхождения архейских анортозитов Земли все еще является предметом дискуссий. Очевидно, что в любой петрогенетической модели, описывающей формирование древнейших коровых комплексов Земли, земные анортозиты, в отличие от лунных, не могут рассматриваться как представители первичной коры вследствие своего относительно «молодого» возраста (<3,5 Ga). Существующие представления о происхождении архейских анортозитов допускают их связь с плутоническими мафическими комплексами океанической коры древнего океана Земли (Ashwal, 1993) или островодужными расслоенными комплексами архея (Windley, 1995). В (Winter, 2004) обсуждается также механизм формирования архейских анортозитов за счет так называемого «underplating» (в отечественной литературе отсутствует адекватный термин). Этот механизм подразумевает формирование анортозитов за счет фракционирования «продвинутых» толеитовых расплавов (обогащенных железом) в магматических камерах, расположенных непосредственно под древней континентальной корой. В любом случае необходимо констатировать, что земные анортозиты, как и лунные, являются продуктом кристаллизационной дифференциации базитовой магмы. Следует заметить, что земные анортозиты, в отличие от лунных, содержат плагиоклаз, представленный обычно лабрадором (50 %An) (например, Glossary of Geology, 1972), в то время как их лунные аналоги состоят практически из чистого анортита (94–99 %An) (Winter, 2004). Это отличие между земными и лунными анортозитами проявляется и в их геохимических параметрах (рис. 3 и 4).

Оценки состава исходных магм для лунных троктолитов показывают, что они могут представлять продукт ассимиляции полевошпатового компонента коры высокомагнезиальными расплавами, образованными на высоких степенях плавления лунной мантии (Арискин, 2007). В качестве источника этих примитивных расплавов рассматривается вещество с параметрами TWM (состав Луны по Taylor, 1982) или LPUM (лунная примитивная мантия по Zindler, Hart, 1986). Согласно Уоррену (Warren, 1986) и Арискину (Арискин, 2007), подобный процесс ассимиляции сопровождается растворением части анортозитового материала, кристаллизацией оливина и формированием котектического расплава с пониженной относительно источника магнезиальностью. Эти параметры отображены на рис. 4, где показаны составы пород из анортозит-троктолитовой ассоциации Луны, расчетные составы примитивных магнезиальных расплавов, равновесные с Fo₈₈ (при 1254 °C) и Fo₉₁ (1288 °C), а также составы продуктов фракционной кристаллизации расплавов и частичного плавления, связанные с примитивными источниками TWM и LPUM (Longhi, 2003).

На рисунках 4 и 5 приведены результаты сопоставления вариаций составов пород габбро-троктолит-анортозитовых комплексов архея и протерозоя Земли, а также плутонических пород современной океанической коры и мезозойских офиолитов с расчетными и реальными составами соответствующих петрографических типов пород Луны. Следует заметить, что, поскольку в древнейших коровых комплексах Земли отсутствуют анортозиты с возрастом, сопоставимым с возрастом анортозитов Луны, в качестве докембрийских земных объектов были рассмотрены анортозиты Уауа, Бразильский щит – 3,16 Ga (Paixao, Oliveira, 1998), анортозиты из гнейсового комплекса Икерток, Гренландия – 3 Ga (Bertelsen, Nu-Nugord, 1965), габбро-анортозиты комплекса Саргур, Индия – >3 Ga (Srikantapa et al., 1984), расслоенные комплексы кратона Пилбара, Австралия – 2,9 Ga (Hoaston, Sun, 2002), габбро-анортозиты Лабрадора – 1,5 Ga (Kerr et al., 2001) и габбро-анортозиты Хоггара, Алжир – 0,75 Ga (Ait-Djafer et al., 2003). Отображенные на тех же рисунках составы остаточных расплавов, полученные Яковлевым с коллегами (Яковлев и др., 1995) при ударных и лазерных экспериментах, свидетельствуют о том, что в случае мишени перидотитового состава могут формироваться остаточные расплавы, по составу (по крайней мере, для компонентов на рис. 3–5) близкие архейским ультраосновным породам (в том числе мантийным перидотитам). При использовании мишени базальтового состава могут быть получены остаточные расплавы, близкие базальтовым коматиитам архейской Земли. Нельзя исключать, что определенная часть базальтового материала в архее могла быть образована при импактах. Вряд ли, однако, высокомагнезиальные расплавы, взаимодействие которых с материалом анортозитовой коры привело к образова-

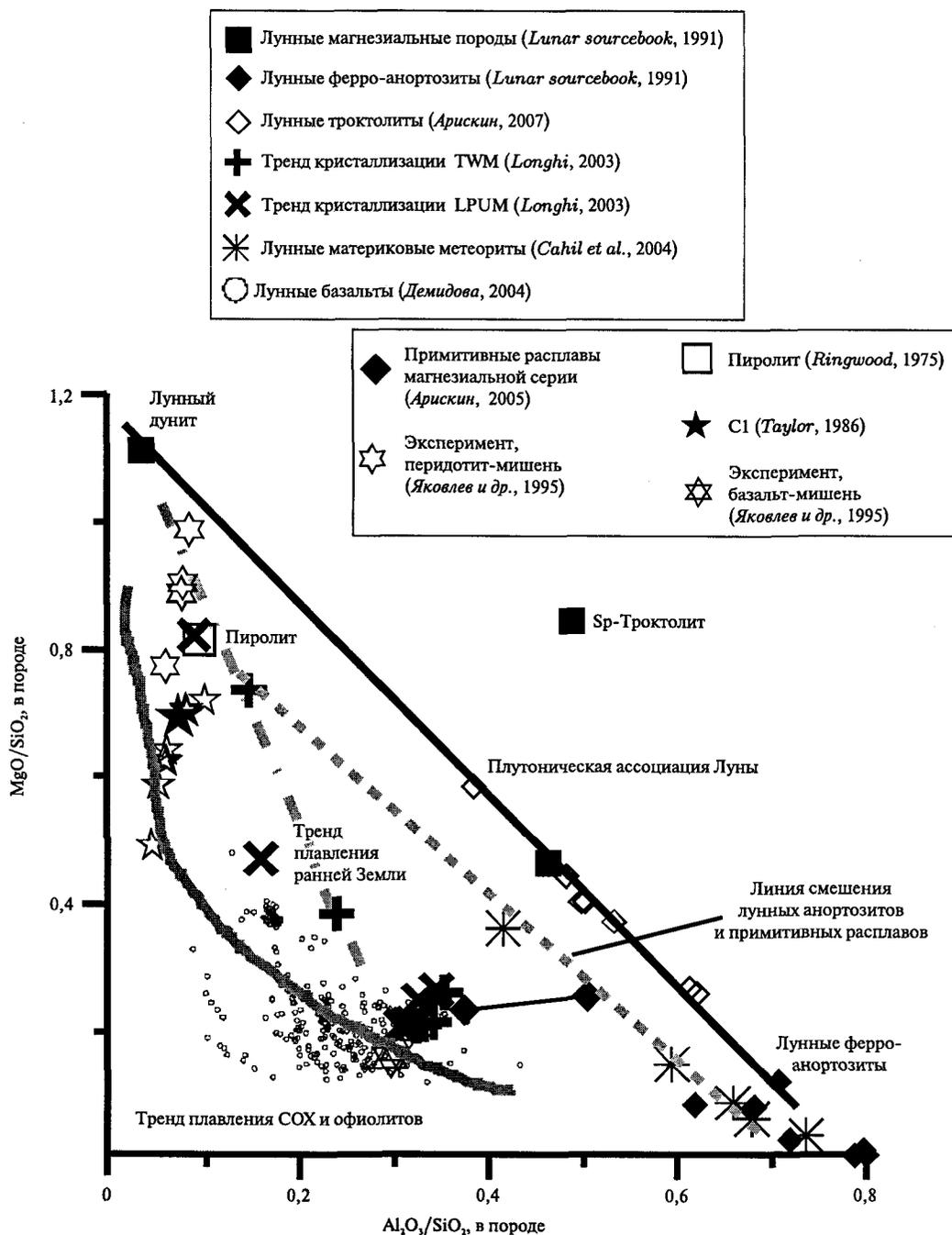


Рис. 3. Вариации составов древнейших пород Луны в координатах $Al_2O_3/SiO_2 - MgO/SiO_2$

нию лунных троктолитов, формировались исключительно за счет ударных процессов (*Hess*, 1994).

Таким образом, можно полагать, что в условиях архейской Земли не были реализованы условия, приводящие к формированию плутонических комплексов, сложенных породами близкими лунной троктолит-анортозитовой ассоциации. Среди вероятных причин этого различия в процессах корообразования важнейшей, возможно, является сверхобедненность Луны летучими компонентами (*Ringwood*, 1986; *Галимов*, 1995). В отличие от Луны, Земля, судя по данным, рассмотренным в (*Ozima, Podosek*, 1999; *Valley et al.*, 2002), уже на рубеже первых 50–150 млн лет своего

существования обладала атмосферой и гидросферой. Именно в этот интервал времени на Луне была образована древнейшая материковая кора, включающая анортозиты. Можно предполагать, что главным фактором, определившим отсутствие среди древнейших коровых объектов Земли анортозитов с возрастом древнее 3,5 Ga, явилось участие в хадейских магматических системах воды. Действительно, влияние воды на состав котектических ассоциаций определяет доминирование оливина в магматических породах, в то время как в более сухих условиях анортит является стабильной котектической фазой (например, *Baker, Eggleter*, 1987; *Thy, Xenophontos*, 1991; *Draper*, 2007).

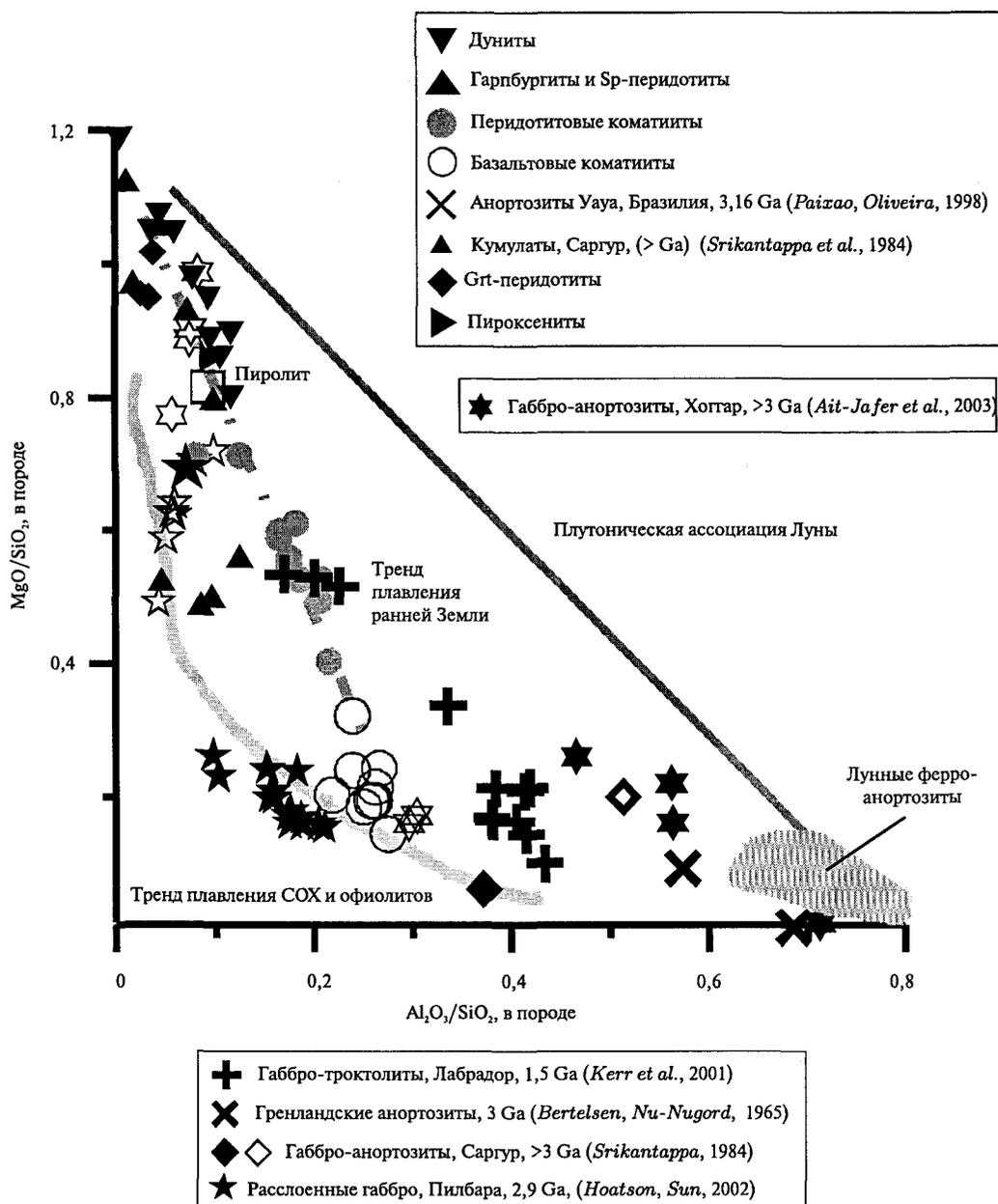


Рис. 4. Вариации составов древнейших пород Земли в координатах $Al_2O_3/SiO_2 - MgO/SiO_2$

Именно этим обстоятельством можно объяснить крайне низкую распространенность анортозитовых пород в плутонических комплексах архея, фанерозойских офиолитах и современных СОХ. На участие воды в раннеархейских магматических системах указывают также петрологические характеристики архейских коматиитов. Например, ультраосновные лавы ЗП Коммондэйл (Каапвальский кратон), в которых установлены исключительно магнезиальный фенокристовый оливин, очень низкое отношение TiO_2/Al_2O_3 , высокое содержание SiO_2 , крайне высокая деплетированность РЗЭ и низкое отношение Re/Os , по (Wilson et al., 2003), были образованы в результате плавления гранатсодержащего мантийного рестита с участием воды. В цитируемой работе в качестве источника воды рассматривалась древняя субдуцированная литосфера.

Коматииты Коммондэйл по параметрам состава исключительно близки к фанерозойским бонинитам – наиболее достоверным петрологическим индикаторам субдукционного магматизма (Wilson et al., 2003; Groove, Parman, 2004).

Сопоставление древнейших пород ассоциации TTG с гранитоидами современных СОХ демонстрирует подобие их геохимических характеристик и минерального состава. В этой связи полезно рассмотреть возможный механизм образования океанических гранитоидов, которые, как и их древнейшие петрографические аналоги, тесно ассоциируют с базальт-перидотитовой ассоциацией пород. Составы TTG архейских кратонов близки к составам гранитоидов современных СОХ, а также к составам продуктов экспериментального плавления габброидов и базальтов

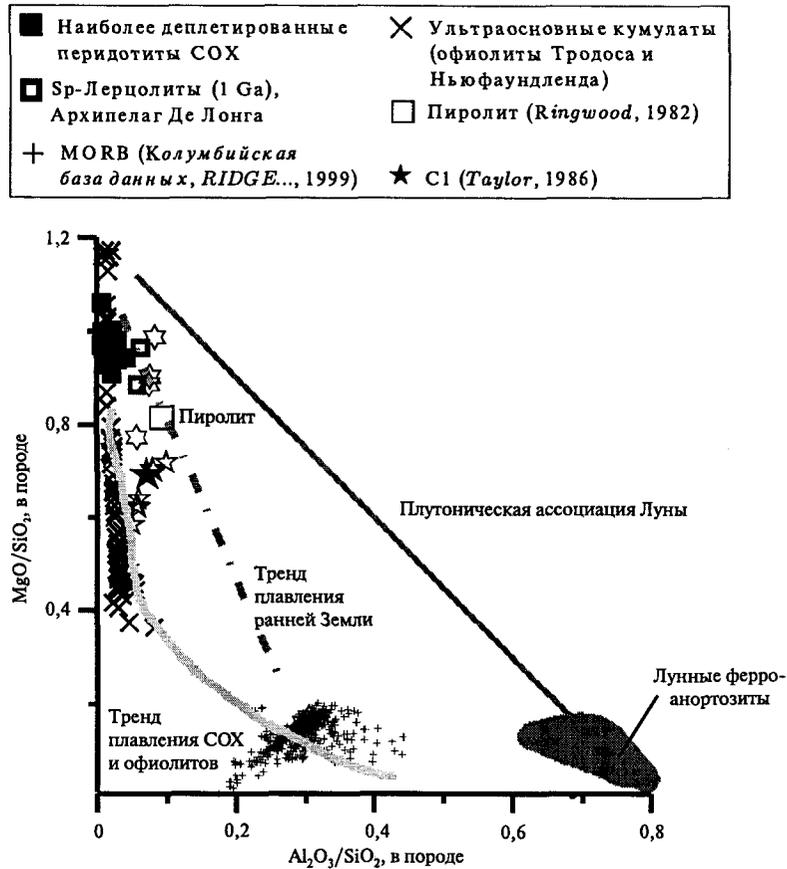


Рис. 5. Вариации составов пород современной океанической коры и офиолитовых комплексов в координатах $Al_2O_3/SiO_2 - MgO/SiO_2$

COX с участием воды по (Koepeke *et al.*, 2004; Sisson *et al.*, 2005). Результаты экспериментального моделирования свидетельствуют в пользу участия воды в выплавлении из протолита основного состава расплава, обогащенного SiO_2 . В (Sisson *et al.*, 2005) расплавы гранит-риолитового состава были получены при плавлении умеренно гидратированного базальта (1,7–2,3 мас. % H_2O). С другой стороны, как продемонстрировали Кепке с коллегами (Koepeke *et al.*, 2004), при формировании «океанических плагмогранитов» за счет плавления габброидов COX необходимо участие в магматической системе водосодержащего флюида.

Таким образом, проведенный анализ состояния рассматриваемой проблемы с неизбежностью приводит к необходимости ответа на вопрос: где следует искать источник воды в корообразующих мантийных магматических системах ранней Земли? Оценивая имеющиеся эмпирические и полученные экспериментальными методами данные, можно предполагать, что продукты плавления неистощенной мантии хадейской Земли были близки по составу к базальтовым коматитам. Породы подобного состава, как было замечено выше, могут рассматриваться в качестве протолита для выплавления гранитных расплавов, но при необходимом участии воды в магматической системе. Как следует из существующих сведений о составе внеземных объектов, вещество Земли на ранних

стадиях ее аккреции содержало воду. Однако быстрая сегрегация ядра в первые десятки миллионов лет существования Земли привела к ее быстрому разогреву и диссипации летучих, включая воду (Galimov, 2005). Потерянные Землей летучие частично были «удержаны» в составе ее первичной атмосферы. Очевидно, при остывании поверхности планеты большая часть воды в виде конденсата вернулась на Землю и сформировала первую в ее истории гидросферу морских бассейнов, размер которых зависел от региональных особенностей теплового режима. Начиная с этого этапа в геологической эволюции Земли впервые сложились условия, благоприятные для формирования океанического корового субстрата, повторное плавление которого могло инициировать формирование пород, образующих вещество – протоисточник континентальной коры. Этот субстрат был представлен гидратированными базальтоидами и коматитами, и возможно, их плутоническими аналогами. Следующий шаг в реконструкции возможного геодинамического сценария образования первой кислой коровой оболочки Земли предполагает поиски ответа на вопрос, каким образом гидратированная океаническая протокора Земли попадала в области магмагенерации, т. е. в обстановку мантийного плавления. Во многих работах последних лет эта задача решается в терминах механизма субдукции (см. например: Condie, 2003;

Carlson et al., 2000; Wilson et al., 2003). Однако судя по имеющимся данным о составе древнейших коровых комплексов Земли, следует иметь в виду, что петрологические и геохимические индикаторы условий петрогенезиса позволяют более или менее уверенно предполагать «включение» механизма тектоники плит (следовательно, и субдукции), определившего всю дальнейшую геологическую эволюцию Земли, лишь начиная с рубежа 3,9 Ga. Таким образом, необходимо предполагать альтернативный геодинамический сценарий плавления гидратированного субстрата хедианского океана.

В настоящей работе рассматриваются два возможных механизма формирования первого в геологической истории Земли сиала, реализация которых не противоречит изотопно-геохимическим и петрологическим параметрам главных резервуаров, составивших оболочки хадейской Земли.

Возможные механизмы формирования первого в геологической истории Земли сиала

В рамках проблемы образования и эволюции сиалического вещества, которое могло являться про-

толитом для формирования и аккреции первых микроконтинентов, хадейский отрезок земной истории предлагается разделить на два этапа, отвечающие доминированию двух различных механизмов сегрегации внутри литосферы древней Земли корового субстрата кислого состава (рис. 6). Первый этап отвечает заключительным стадиям остывания огромного объема магматического расплава, отделившегося от примитивной мантии при очень высоких степенях плавления и существовавшего в виде трехслойной гетерогенной системы, включающей уплотненные (частично затвердевшие?) продукты ранней кристаллизации – «кумуляты», существенно жидкую остаточную суспензию кристаллов в расплаве, а также верхний переходный слой, где температура менялась от ликвидуса суспензии до субсолидусной – соответственно температуре поверхности и скорости ее остывания. Мы полагаем, что именно в этот период сложились предпосылки для формирования и сегрегации первых относительно кислых и наиболее низкотемпературных продуктов магматической эволюции силикатной оболочки. Важным условием для реализации этого механизма является пониженная (по сравнению с начальными стадиями) температура и высокое парциальное давление еще не сконденсированной воды в раннехедианской атмосфере.

Второй этап, по-видимому, начался после полного затвердевания расплавов, отделившихся от примитив-

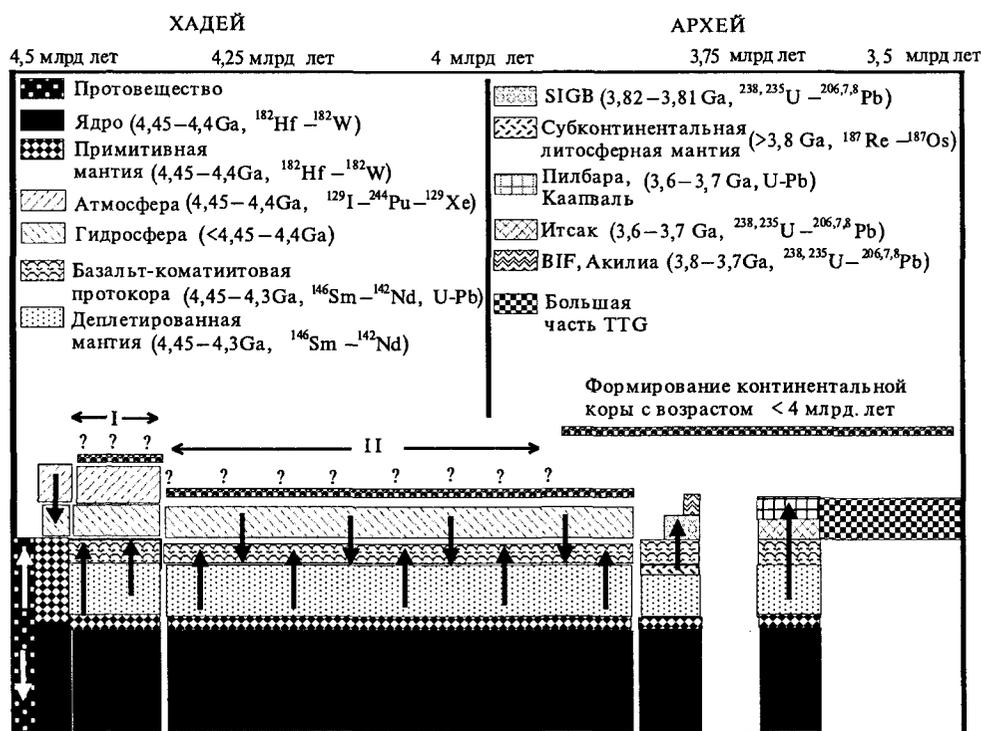


Рис. 6. Главные резервуары, участвующие в формировании оболочек хадейской Земли, и время их существования по данным поведения различных изотопных систем (см. приведенные в тексте ссылки). Стрелками обозначены главные тренды процессов эволюции и взаимодействия этих резервуаров. Вопросительные знаки соответствуют временным интервалам истории формирования и эволюции протоко́ры Земли, внутри которых могли быть реализованы условия, благоприятные для образования первого сиалического вещества. I – область реализации механизма сегрегации остаточных расплавов в пределах верхнего переходного слоя колонны магматических расплавов; II – область реализации механизма гидротермального анатексиса

ной мантии при формировании верхней и нижней мантии. Этот этап включает образование базальтовой протокры, фрагменты которой в корневых частях нисходящих ветвей гидротермальных систем хадейского океана подвергались частичному плавлению с участием высокотемпературного флюида морского происхождения. Своеобразной меткой, предшествующей этому периоду доархейского магматизма, явились массовая конденсация воды из атмосферы и образование океанов. Только при этом условии могли протекать процессы крупномасштабной поверхностной гидратации первых базальтов и коматитов, перенос значительной массы воды внутрь разреза протокры и гидротермальный анатексис базитового материала в близких к водонасыщенным условиям (см. ниже).

**Механизм сегрегации
остаточных расплавов в пределах
верхнего переходного слоя
магматической колонны**

Концепция существования перегретого океана магмы (МО) (Matsui, Abe, 1986) явилась основой для развития представлений о ранней дифференциации исходного хондритового вещества на силикатную оболочку и ядро (Ohtani et al., 1997; Walter et al., 2000; Richter, 2003; Wood et al., 2006) и формировании расчлененного строения мантии (Agee, Walker, 1988; Walter et al., 2004). Мантийный аспект ранней эволюции МО преобладает в большинстве публикаций, где главный акцент сделан на энергетике процессов образования глобального резервуара расплава и природе конвекции в условиях сильной перегретости магмы (Tonks, Melosh, 1990; 1993; Solomatov, 2000; Wood, Halliday, 2005), различиях адиабатического и солидусного градиентов температуры, особенностях фракционирования магнезиального перовскита и магнезиовюстита в придонной части МО (McFarlane et al., 1994; Abe, 1997; Walter, Tronnes, 2004). Несколько работ посвящены анализу агрегатного состояния магмы и природе конвекции в остаточной (субликвидусной) магматической системе (Solomatov, Stevenson, 1993a, b; Caro et al., 2005). Вопрос о процессах, протекавших в верхней части этого глобального резервуара на ключевых стадиях затвердевания МО, практически не рассматривался. Между тем, опыт моделирования динамики внутрикамерной дифференциации базальтовых магм в плоскопараллельных камерах (Френкель и др., 1988; Арискин, Ярошевский, 2006), значительный объем данных о закономерностях строения верхних частей гипербазит-базитовых интрузивов и результаты наблюдений за остывающими лавовыми озерами на Гавайях (Wright, Okamura, 1977; Helz, 1979; 1987) дают обширный материал для аналогий с условиями дифференциации в пределах приповерхностных гетерогенных слоев остаточной системы глобального «суперплутона» Земли.

Принципиальный результат исследований термических профилей и динамики поведения остывающих с поверхности расплавов касается условий возникновения и эволюции гетерогенного слоя, переходного от основного относительно горячего объема магмы (снизу вверх) к области закалки или полного затвердевания (Шарапов, Черепанов, 1986; Френкель и др., 1988; Worster et al., 1990; Mangan, Marsh, 1992; Jarvis, Woods, 1994; Simakin et al., 1994; Marsh, 1995). По определению, такие слои неизбежно образуются на термальной границе, маркирующей разницу температур между магмой и вмещающей средой, как только температура этой среды становится ниже солидуса магматической системы. Таким образом, фронт остывания магмы представляет собой не резкую границу, а зону определенной мощности, в пределах которой температура меняется от ликвидусной до солидусной (рис. 7). Поскольку магмы представляют собой многокомпонентные силикатные системы, вариации температуры в пределах переходных слоев сопряжены с изменениями фазового состава, степени кристалличности и состава остаточных расплавов. Подобные вариации реализуются таким образом, что наиболее раскристаллизованная часть слоя, включающая легкоплавкую часть магмы (обычно в виде кислого остаточного расплава), локализуется около поверхности солидуса (рис. 7). Это хорошо видно на примере остывания лавовых озер Макаопухи и Килауза Ики на Гавайях, где для поверхностных слоев установлены непрерывные (снизу вверх) изменения температуры (~1130–920 °C), состава стекла и мезостазиса (50–76 мас. % SiO₂) и сопряженные вариации содержания вкрапленников и степени кристаллизации – от первых до десятков % (Helz, 1979; 1987).

Характер распределения температуры зарождения твердых фаз у кровли камеры или на поверхности магматического резервуара оказывает определяющее влияние не только на структуру переходного слоя, но также на процесс дифференциации в основном объеме магмы (Френкель, Ярошевский, 1976; Арискин, Ярошевский, 2006). Неравномерное распределение кристаллов в пределах переходного слоя приводит к гидродинамической неустойчивости системы – как результат повышенной плотности частично закристаллизованного материала относительно более глубоких слоев горячей и менее плотной магмы (Трубицын, Харибин, 1997). Это является главной причиной зарождения суспензионных потоков у кровли интрузивных камер, которые являются важной формой конвективного массопереноса и определяют возможность глубокого фракционирования магмы в верхней части магматических резервуаров (Френкель и др., 1988; Jellinek, Kerr, 2001; Marsh, 2002).

Динамика фазовой и химической эволюции переходных слоев может быть различной. В зависимости от скорости охлаждения, кинетики зарождения

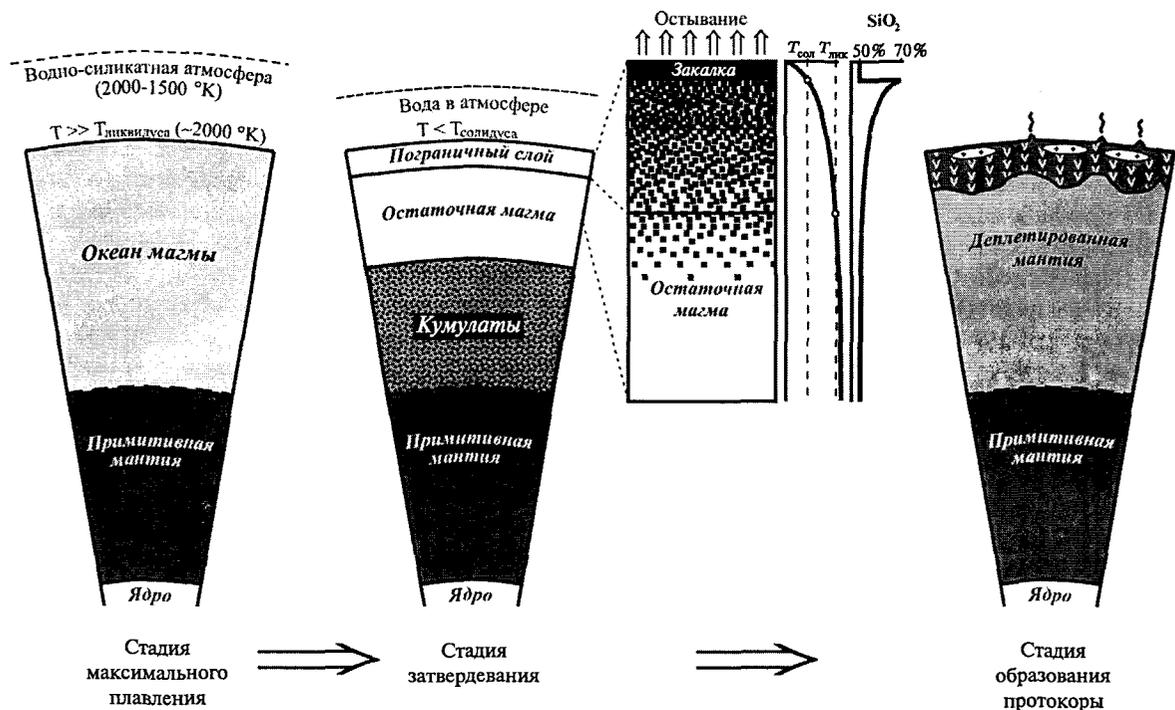


Рис. 7. Стадии эволюции верхнего переходного слоя на заключительных стадиях кристаллизации магматического океана с образованием, сегрегацией и обособлением на поверхности первых кислых продуктов дифференциации силикатной оболочки

твердых фаз, скоростей перемещения кристалликов в пределах гетерогенной системы и эффективности конвективного удаления части кристаллизующегося материала возможны переходы от стационарного режима (примерно постоянная мощность слоя) к режиму последовательного увеличения объема гетерофазовой зоны (Симакин, 2006). При этом складываются условия для зарождения дополнительных конвективных течений в самом переходном слое, которые могут привести к сегрегации и обособлению наиболее плотных расплавов в виде линз наиболее кислого и фракционированного материала (Marsh, 2002). Эти соображения лежат в основе гипотезы о возможности формирования протовещества континентальной литосферы в нестационарном верхнем переходном слое земного океана магмы (Marsh, 2006).

Согласно этим представлениям, по мере увеличения мощности гетерофазовой зоны она становится гравитационно неустойчивой, распадаясь на участки, сложенные материалом разной плотности и состава. Это проявляется в сегрегации и обособлении межзернового и интерстициального расплава, обогащенного SiO_2 (~60–65 %) и другими «корообразующими» компонентами (щелочи, крупноионные литофильные и другие несовместимые элементы). Сначала отдельные мелкие сегрегации этого остаточного расплава неравномерно распределены по объему переходной зоны.

Возможность формирования более крупных линз и карманов кислого материала появляется при частичном разрушении переходного слоя – в силу его

гравитационной нестабильности и удаления части кристаллического материала нисходящими конвекционными потоками. В (Marsh, 2007) допускается, что другим важным фактором, ответственным за деструкцию верхнего переходного слоя океана магмы, могла явиться метеоритная бомбардировка. Таким образом, гравитационная нестабильность и ударное воздействие на фоне общего остывания глобальной магматической системы приводили к серии процессов разрушения и возрождения верхней гетерофазовой зоны, интегральным результатом которых явилось накопление на поверхности наименее плотной кремнекислотной составляющей остаточных магм МО.

Представленная картина дифференциации остаточных магм в верхней (частично расплавленной) оболочке протоземли не подкреплена пока необходимым количеством геохимических аргументов и нуждается в развитии физической основы. Но одно соображение, на наш взгляд, уже сейчас заслуживает внимания. Большинство моделей, предложенных для оценки температурных условий на поверхности магматического океана, указывают на важную роль воды в первичной газовой атмосфере (Matsui, Abe, 1986; Elkins-Tanton, Parmentier, 2006; Ikoma, Genda, 2006) и значение равновесного распределения H_2O между высокотемпературным газом и частично или полностью расплавленной силикатной оболочкой. Это позволяет предполагать, что формирование и эволюция первого кислого материала в пределах переходного слоя протекали при высокой активности воды, возможно в водонасыщенных условиях. Это указывает

на вероятное присутствие амфибола в низкотемпературных парагенезисах переходного слоя, по крайней мере на глубинах от 3–4 до 20–25 км (*Vielzeuf, Schmidt, 2001; Ratajeski et al., 2005; Koepke et al., 2007*). В этом случае в составе кремнекислотных продуктов дифференциации можно ожидать появления геохимического «сигнала» амфибола в форме фракционированных спектров тяжелых редкоземельных элементов. Подобные геохимические особенности характерны для многих архейских ТТГ (например, *Martin, 1987; Beard, 2006*).

Механизм гидротермального анатексиса

Длительное существование на ранних этапах (начиная с 50–100 млн лет) геологической истории Земли системы «базальтовая протокора – морская вода» подтверждается изотопными данными (см. выше). Особенности минерального состава и изотопно-геохимические данные, указывающие на возможность участия флюида морского происхождения в формировании древнейшей океанической коры в архее, приводятся в (*Ohmoto, 2002; Mojzsis et al., 2002; Franklin, Hannington, 2002; Nedachi, Ohmoto, 2002*). Предлагаемая модель «гидротермального анатексиса» базируется на допущении, что древнейшие гранитоиды Земли явились продуктами частичного плавления первой твердой оболочки Земли, сложенной породами базальт-перидотитовой ассоциации (базальты и комагитты). Таким образом, ответ на вопрос, как возник первый сиаль Земли, можно искать на пути реконструкции параметров механизма плавления базит-гиперабзитового субстрата коры хадейского океана. В контексте решения этой фундаментальной проблемы полезно использовать петрогенетические схемы образования океанических гранитов современных медленно-спрединговых хребтов, поскольку эти кислые породы, также как и их архейские петрографические аналоги, относятся к примитивной магматической системе «мантия – кора перидотит-базальтового состава». Главной посылкой предлагаемой модели является допущение, что породы кислого состава плутонических комплексов медленно-спрединговых хребтов формируются в результате «гидротермального анатексиса» пород основного состава (габбро) при их высокотемпературном взаимодействии с гидротермальным флюидом морского происхождения. В пользу реалистичности этого механизма свидетельствуют данные о петролого-геохимических особенностях и тектонической позиции гранитоидов из современных океанических перидотит-габбро-трондьемитовых комплексов:

1. Пространственная локализация плутонических комплексов САХ, содержащих жильные тела трондьемитов, к районам осевой зоны хребта, где установлены активные гидротермальные поля. Ярким примером подобной закономерности яв-

ляется крупный гидротермальный кластер, включающий гидротермальные поля Ашадзе и Логачев (САХ, между 12° и 15° с. ш.). Трондьемиты этого района САХ образуют жильные и дайковые тела в габброидах и перидотитах с отчетливыми признаками высокотемпературного взаимодействия с вмещающими породами. Как в пределах поля Ашадзе (12°58'–13°00' с. ш.), так и в районе гидротермального поля Логачев (14°45'–14°49' с. ш.) в перидотитах и габбро, вмещающих жильные гранитоиды рассматриваемого типа, установлена высокотемпературная ассоциация амфибола и флогопита, указывающая на участие водного флюида в формировании трондьемитов и контактовом преобразовании пород, слагающих габбро-перидотитовый комплекс.

2. Информация о составе и температуре образования флюидных включений из габброидов САХ. Например, данные, приведенные в (*Kelley, Delaney, 1987*), свидетельствуют, что флюидные включения с высокой соленостью, присутствующие в перекристаллизованных габброидах САХ, характеризуются температурой захвата около 700 °С. Таким образом, температура этого гидротермального флюида согласуется с результатами термометрических расчетов, проведенных для минеральных парагенезисов гнейсовидных габбро САХ, обычно вмещающих жильные трондьемиты (*Силантьев, 1998*). Эта оценка температуры флюидно-магматического преобразования габбро-перидотитового субстрата САХ соответствует данным, полученным при определении температуры образования океанических трондьемитов с помощью геотермометра (*Watson, Harrison, 2005*), основанного на оценке содержания титана в цирконе. Уровень содержания Ti в цирконе из плагиигранитов САХ указывает на температуру образования этой фазы порядка 780–800 °С. Примечательно, что средняя температура формирования архейских ТТГ, определенная в (*Watson, Harrison, 2005*) тем же методом, составила около 700 °С.
3. Присутствие в габброидах САХ высокоглиноземистой роговой обманки с высоким содержанием Si. В гнейсовидных габброидах САХ устанавливается присутствие двух главных типов амфибола: актинолит с варьирующей глиноземистостью ($Al_2O_3 = 1 - 6 - 8$ мас. %) и высокоглиноземистая роговая обманка ($Al_2O_3 > 8$ мас. %), по составу соответствующая эдениту (или эденит-гастингситу). По параметрам состава высокоглиноземистая роговая обманка соответствует амфиболом магматического происхождения, однако судя по соотношениям с пироксеном, является несомненно новообразованной вторичной фазой, не связанной с магматической эволюцией расплава, родительского для габброидов семейства MORB. Характерной чертой такой высокотем-

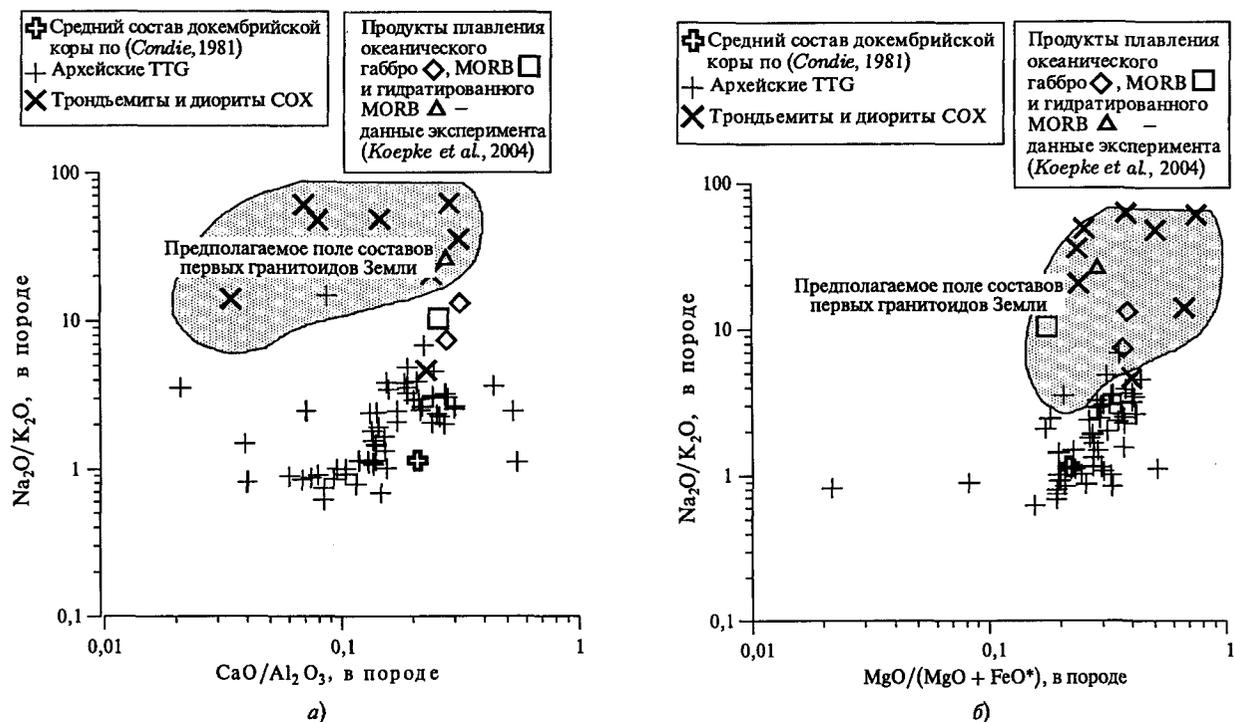


Рис. 8. Сопоставление вариаций содержаний главных элементов в типичных ТТГ (Glikson et al., 1979), современных гранитоидах COX и в продуктах экспериментального плавления габброидов и базальтов COX с участием воды по (Koeperke et al., 2004). Крапом обозначено возможное поле состава первого сиаля Земли

пературной роговой обманки САХ является высокое содержание Cl в анионной группе этого минерала, достигающее 1,20–2,00 мас. %. Опираясь на существующие представления о крайне низком содержании хлора в производных магматизма COX (например, Jambon, 1994), можно предположить, что донором хлора для магматической системы, ответственной за формирование высокотемпературной роговой обманки с высоким содержанием хлора в габброидах САХ, является высокоминерализованный флюид морского происхождения, состав которого соответствует условиям корневых частей нисходящей ветви гидротермальной ячейки медленно-спрединговых хребтов.

4. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в магматических системах COX, продуцирующих граниты, участвует H_2O -содержащий флюид. Результаты экспериментов по плавлению базитового субстрата, в том числе океанических габбро и базальтов (Koeperke et al., 2004; 2007; Sisson et al., 2005), свидетельствуют в пользу участия воды в выплавлении расплава, обогащенного SiO_2 . В работе (Koeperke et al., 2004) было показано, что при формировании в процессе плавления габброидного субстрата «океанических плагиогранитов», близких по составу к реальным трондьемитам COX (рис. 8 а, б), необходимо участие в магматической системе водосодержащего флюида. Как следует из данных,

приведенных на рисунках 8 а и 8 б, поле состава модельных гранитоидов близко к полям состава ТТГ архейских кратонов, а также гранитоидов современных COX.

5. Присутствие маломощных дайковых тел и жил трондьемитов во всех петрографических типах пород, слагающих плутонические комплексы САХ. В канонической модели спрединга, основанной на постулатах тектоники плит, предполагается, что так называемые океанические плагиограниты являются продуктами дифференциации расплавов, родительских для MORB, и характеризуются тем же положением в геологическом разрезе, что и офиолитовые гранитоиды: на границе изотопных габбро и комплекса параллельных даек. Однако накопленные к настоящему времени данные о строении реальных разрезов коры COX свидетельствуют о том, что океанические гранитоиды в медленно-спрединговых хребтах занимают совершенно иную геологическую позицию в коровом разрезе и отмечаются на всех уровнях его глубинности во всех петрографических типах слагающих его пород. Подобные соотношения кислых жильных образований с вмещающими их плутоническими породами были установлены во многих районах САХ (Силантьев, 1998; Савельева и др., 2003; Shipboard, 2003; Shipboard, 2007): 6° с. ш. (впадина Маркова); 12°58' с. ш. (поле Ашадзе); 15°30' с. ш.; 15°44' с. ш. и 30° с. ш. (массив Атлантис).

6. Признаки обогащения ЛРЗЭ и высокое (по сравнению с вмещающими породами) значение изотопного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, свойственные трондьемитам САХ. Характер вариаций микроэлементного состава габбро и перидотитов (степени их обогащенности), ассоциирующих с жильными трондьемитами, ассоциирующих с жильными трондьемитами, может отражать реакционное взаимодействие этих пород, приводящее к образованию гибридных габбро. Из анализа данных об изотопном составе Sr и Nd в породах плутонических комплексов САХ, в строении которых участвуют гранитоиды, следует вывод о несомненном участии в магматических системах гребневой зоны САХ обогащенного компонента, представленного жильными трондьемитами.
7. Высокое содержание Na_2O в трондьемитах САХ и в некоторых ТТГ. Характерные для современных океанических трондьемитов и некоторых ТТГ высокие содержания Na_2O (рис. 8 а, б), возможно, связаны с участием в эволюции продуцировавшей эти породы магматической системы флюида морского происхождения, отличавшегося высокой соленостью. Высокое содержание хлора (следовательно, растворенного NaCl) отмечается во многих гидротермальных эманациях на дне современных океанов (например, *Tivey, 2007*). С другой стороны, по данным (*De Ronde et al., 2002*), архейские гидротермальные флюиды морского происхождения по составу, в целом, были близки к их современным океаническим аналогам, но концентрация в них Na и Br была значительно выше. Возможно также, что вода древнейших океанических бассейнов Земли по составу напоминала современную морскую воду, но вероятно отличалась более высокой соленостью. Определенное по составу гидротермальных флюидов во флюидных включениях из метаосадков Айронстоун, ЗП Барбертон, содержание катионов, определяющих соленость морской воды архея, приведено в (*De Ronde et al., 2002*): Cl = 920, Br = 2,25, Na = 789, Mg = 50,9 (все – ммоль/л). Содержание тех же катионов в морской воде современных океанических бассейнов выглядит следующим образом: Cl = 545, Na = 464, Mg = 53 (все – ммоль/л) (*Tivey, 2007*). Следует заметить, что большая часть составов архейских ТТГ, приведенных на рис. 8 а, б, относится к гранитоидам, сформированным в постхадейский период истории корообразования Земли, и соответствует времени $\leq 3,7$ млрд лет. В этой связи на приведенном рисунке обозначены предполагаемые поля состава представителей первого сиала Земли, образованных по механизму «гидротермального анатексиса» и очевидно полностью уничтоженных более поздними тектоническими процессами.

Рассмотренный механизм образования первого сиала Земли позволяет устранить проблему природы источника воды и ее транспорта в область генерации магматических расплавов на самых ранних этапах формирования коры Земли. В терминах модели «гидротермального анатексиса» возможно непротиворечиво описать механизм формирования первого сиала Земли, избегая спорного допущения о ранней субдукции, петрологические и геохимические индикаторы которой устанавливаются в архейских комплексах пород, сформированных не ранее 3,9 Ga.

Заключение

Поскольку сведения о коровых породах Земли с возрастом древнее 3,9 Ga отсутствуют, рассмотренные в настоящей работе два возможных сценария образования первого земного сиала, несомненно, не могут быть подкреплены эмпирическими данными. Однако оба предложенных механизма формирования древнейшего корового субстрата «гранитного» состава находятся в соответствии с приведенными выше изотопными и петрологическими ограничениями. Следует также подчеркнуть, что оба механизма не противоречат друг другу и возможна их последовательная реализация:

1. Эволюция верхнего переходного слоя на заключительных стадиях кристаллизации колонны магматического расплава, отделившегося от примитивной мантии при очень высоких степенях плавления, с образованием, сегрегацией и обособлением на поверхности первых кислых продуктов дифференциации силикатной оболочки на самых ранних этапах вещественной стратификации Земли. Эта гипотеза не сводится к утверждению, что подобные остаточные системы явились «кирпичиками» первых континентальных блоков. Очевидно, что формирование континентального материала представляет более сложную историю, включающую процессы эрозии, метаморфизма и повторного плавления первых кислых пород (*Rudnick, 1995*). Однако предложенный механизм трансформации раннего базальтового субстрата магматического океана с пространственным выделением кремнекислотного компонента представляется не только оправданным, но даже неизбежным с физической точки зрения.
2. Формирование жильных гранитоидов внутри базальтовой протокры в результате гидротермального анатексиса, происходящего в корневых частях гидротермальных систем хадейского океана. Происходившее в течение огромного интервала времени (сотни млн лет) взаимодействие базальтомагматитовой протокры и гидросферы в хадейских океанических бассейнах привело к образо-

ванию измененного корового субстрата, который был представлен гидратированными базальтоидами, коматиитами и их плутоническими аналогами. Если предполагать, что «запуск» субдукционного процесса в геодинамической истории Земли произошел непосредственно вслед за хадейским зоном, огромный объем этого гидратированного вещества не мог не повлиять на характер магматизма и изотопно-геохимические параметры мантии. Субдукция гидратированной океанической протокры непротиворечиво объясняет феномен интенсивного формирования большей части архейских ТТГ в интервале времени 3,8–3,5 млрд лет назад. В формировании расплавов, родительских для Архейских бонинитов ($\geq 2,7$ Ga), уже участвовали резервуары, представленные материалом деплетированной мантии и осадками, совмещение которых возможно только в зоне субдукции (*Manikyamba et al.*, 2005).

Поскольку все существующие модели петрогенезиса для раннего архея предполагают субдукционное или плюмовое происхождение коматиитов и базальтов ЗП, необходимо заметить, что в геологическом отношении мантийные плюмы и субдукцию следует рассматривать как взаимосвязанные проявления мантийной конвекции, которые в геодинамическом смысле являются движущими силами тектоники литосферных плит. Можно полагать, что, по меньшей мере начиная с рубежа 3,9 млрд лет, петрологические и изотопно-геохимические особенности архейских комплексов пород определяются плейт-тектоническим механизмом कोरोобразования.

Таким образом, в течение Хадейского зона в результате взаимодействия в системах «протокора – мантия» и «протокора – гидросфера» было сформировано первое в геологической истории Земли силикатное вещество. Этот кислый субстрат являлся составной частью гидротермально измененной базальтокоматиитовой протокры Земли, субдукция которой положила начало масштабному образованию коры континентального типа и формированию резервуаров обогащенной мантии.

Литература

- Арискин А. А.* (2007) Родительские магмы лунных троктолитов: проблемы образования и оценки исходного состава // *Геохимия*. № 5. С. 467–482.
- Арискин А. А., Ярошевский А. А.* (2006) Кристаллизационная дифференциация интрузивного магматического расплава: развитие конвекционно-кумуляционной модели // *Геохимия*. № 1. С. 80–102.
- Галимов Э. М.* (1995) Проблема происхождения Луны. Основные направления геохимии. М.: Наука. С. 8–45.
- Демидова С. И.* (2004) База данных по лунным породам.
- Рингвуд А. Е.* (1982) Происхождение Земли и Луны. М.: Недра. 293 с.
- Савельева Г. Н., Бортников Н. С., Пейве А. В., Сколотнев С. Г., Шарков Е. В., Ескин А. Е.* (2003) Плаггиограниты в рифтовой зоне САХ. Центральная Атлантика. Рабочее совещание Российского отделения международного проекта InterRidge. Тезисы докладов. М.: ГЕОХИ РАН. С. 42.
- Сафронов В. С.* (1982) Современное состояние теории происхождения Земли. Изв. АН СССР, Сер. Физика Земли, 1982, № 6, С. 5–24.
- Силантьев С. А.* (1998) Условия образования плутонического комплекса Срединно-Атлантического хребта на 13–17°с. ш. // *Петрология*. Т. 6. № 4. С. 381–421.
- Симакин А. Г.* (2005) Моделирование фазовых переходов и массопереноса в магматических камерах. Дисс. на соискание ученой степени д-ра ф.-м. н. ИЭМ РАН. Черноголовка. 250 с.
- Симакин А. Г.* (2006) Моделирование фазовых переходов и массопереноса в магматических камерах. Дисс. на соискание ученой степени д-ра ф.-м. н. ИЭМ РАН, Черноголовка, 2005. 250 с.
- Трубицын В. П., Харьбин Е. В.* (1997) Конвекция в магматических камерах, вызванная инверсией распределения по глубине осаждающихся кристаллов // *Физика Земли*. № 5. С. 47–52.
- Френкель М. Я., Ярошевский А. А., Арискин А. А. и др.* (1988) Динамика внутрикамерной дифференциации базитовых магм. М.: Наука. 216 с.
- Френкель М. Я., Ярошевский А. А.* (1976) Кристаллизационная дифференциация интрузивного магматического расплава: Конвекция и условия замерзания // *Геохимия*. № 11. С. 1624–1632.
- Шарапов В. Н., Черепанов А. Н.* (1986) Динамика дифференциации магм. Новосибирск: Наука. 188 с.
- Шмидт О. Ю.* (1957) Четыре лекции о теории происхождения Земли. М.: Изд-во АН СССР. 140 с.
- Яковлев О. И., Диков Ю. П., Герасимов М. В.* (2000) Роль ударно-испарительной дифференциации на стадии аккреции Земли // *Геохимия*. № 10. С. 1027–1045.
- Яковлев О. И., Диков Ю. П., Герасимов М. В.* (1995) Экспериментальное исследование ударного и импульсного испарения ультраосновного вещества // *Геохимия*. № 8. С. 1235–1248.
- Abe Y.* (1997) Thermal and chemical evolution of the terrestrial magma ocean // *Phys. Earth Planet. Int.* 100. P. 27–39.
- Agee C. B., Walker D.* (1988) Mass balance and phase density constraints on early differentiation of chondritic mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.* 90. P. 144–156.
- Ait-Djafar S., Ouzegane K., Liegeois J. P. et al.* (2003) An example of post-collisional mafic magmatism: the gabbro-anorthosite layered complex from the Tin Zebane area (western Hoggar, Algeria) // *J. of African Earth Sciences*. 37(3–4). P. 313–330.
- Allègre C. J., Manhès G., Göpel C.* (2008) The major differentiation of the Earth at $\approx 4,45$ Ga // *Earth Planet. Sci. Letters*. 267. P. 386–398.
- Ashwal L. D., Myers J. S.* (1994) Archean anorthosites. In: K. C. Kondie (ed.). *Archean Crustal Evolution*. Elsevier. Amsterdam, P. 315–355.
- Ashwal L. D.* (1993) *Anorthosites*. Springer-Verlag. Berlin. 200 p.

- Baker D. R., Egger D. H.* (1987) Compositions of anhydrous and hydrous melts coexisting with plagioclase, augite, and olivine or low-Ca pyroxene from 1 atm to 8 kbar; application to the Aleutian volcanic center of Atka // *American Mineralogis*. V. 72. N. 1–2. P. 12–28.
- Bédard J. H.* (2006) A catalytic delamination-driven model for coupled genesis of Archaean crust and sub-continental lithospheric mantle // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 70. I. 5. P. 1188–1214.
- Bennett V., Brandon A., Heiss J., Nutman A.* (2007) Crust-mantle dynamics in the early Earth: the ^{142}Nd – ^{143}Nd and ^{176}Hf isotopic perspective. Abstract Volume of Goldschmidt Conference A79.
- Bertelsen A., Nu-Nugord A.* (1965) The Precambrian of Greenland. In: *The geologic systems. The Precambrian*. (K. Rankama, ed.). Interscience Publishers. N. Y.; London; Sydney. V. 2. P. 110–140.
- Black L. P., Gale N. H., Moorbath S., Pankhurst R. J., McGregor V. R.* (1971) Isotopic dating of the the very early Precambrian amphibolite gneisses from the Godhaab district, West Greenland // *Earth Planet. Sci. Lett.* 12. 245–249.
- Black L. P., Williams I. S., Compston W.* (1986) Four zircon ages from one rock: the history of a 3930 Ma-old granulite from Mount Sones, Enderby Land, Antarctica *Contrib. Mineral. Petrol.* 94:427–437.
- Bowring S. A., Williams I. S.* (1999) Priscoan (4,00–4,03 Ga) orthogneisses from northwestern Canada. *Contrib. Mineral. Petrol.* 134. P. 3–16.
- Bowring S. A., King J. E., Housh T. B., Isachsen C. E., Podossek F. A.* (1989) Neodymium and lead isotope evidence for enriched early Archaean crust in North America // *Nature*. 340:222–225.
- Brandon A. D., Walker R. J.* (2005) The debate over core–mantle interaction Earth and Planetary Science Letters 232. P. 211–225.
- Cahill J. T., Floss C., Anand M. et al.* (2004) Petrogenesis of lunar highlands meteorites: Dhofar 025, Dhofar 081, Dar al Gani 262, and Dar al Gani 400 // *Meteoritics and Planetary Science*. 39(4). P. 503–529.
- Carlson R. W., Boyd F. R., Shirey S. B. et al.* (2000) Continental Growth, Preservation, and Modification in Southern Africa // *GSA Today*. 10(2). P. 1–6.
- Caro G., Bourdon B., Birck J.-L., Moorbath S.* (2006) High-precision $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ measurements in terrestrial rocks: Constraints on the early differentiation of the Earth's mantle // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 70. 164–191.
- Caro G., Bourdon B., Wood B. J., Corgne A.* (2005) Trace-element fractionation in Hadean mantle generated by melt segregation from a magma ocean // *Nature*. V. 436. P. 246–249.
- Caro G., Benett V., Bourdon B., Harrison T. M., Quadt von A., Mojzsis S. J., Harris J. W.* (2008) Application of precise $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ analysis of small samples to inclusions in diamonds (Finsch, South Africa) and hadean zircons (Jack Hills, Western Australia) // *Chemical geology*. 247. P. 253–265.
- Cavosie A. J., Valley J. W., Wilde .* (2005) Magmatic $\delta^{18}\text{O}$ in 4400–3900 Ma detrital zircons: A record of the alteration and recycling of crust in the Early Archean // *Earth and Planetary Science Letters*, 2005. 235: 663–681.
- Chase C. G., Patchett P. J.* (1988) Stored mafic/ultramafic crust and early Archean mantle depletion // *Earth Planet. Sci. Lett.* 91. P. 66–72.
- Condie K. C.* (2003) Incompatible element ratios in oceanic basalts and komatiites: Tracking deep mantle sources and continental growth rates with time // *Geochemistry Geophysics Geosystems (G³)*. 4(1).
- Condie K. C.* (1981) *Archean Greenstone Belts*. Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam; Oxford; N. Y.. 340 p.
- Coogan L. A., Hinton R. W.* (2006) Do the trace element compositions of detrital zircons require Hadean continental crust? // *Geology*. 34: 633–636.
- Dasch E. J., Ryder G., Nyquist L. E.* (1989) Chronology and complexity of the early lunar crust // *Tectonophysics*. 161. P. 157–164.
- De Ronde C. F. J., Bray C. J., Spooner E. T. C., Channer D. M., Dann J. C., Faure K.* (2002) Direct measurements of hydrothermal fluids from ancient seafloor vents: implications for the composition of archaean seawater. GSA Denver Annual Meeting. Abstract Volume. Paper № 226–6.
- Douglass J., Schilling J.-G., Fontignie D.* (1999) Plume-ridge interactions of the Discovery and Shona mantle plumes with the southern Mid-Atlantic Ridge (40–55°S) // *J. Geophys. Res.* V. 104. № B2. P. 2941–2962.
- Draper D. S.* (2007) Effect of water on crystallization of mafic arc high-alumina basalt from the South Sandwich Islands: Still no liquidus olivine // *Workshop on Water in Planetary Basalts*. 2007. Abstract volume. P. 2013.
- Elkins-Tanton L. T., Parmentier E. M.* (2006) Linked magma ocean solidification and atmospheric growth: the time from accretion to Clement conditions. Abs. Workshop on early planetary differentiation (Sonoma County, California) // *LPI Contribution*. № 1335. P. 33–34.
- Flecher I. R., Rosman K. J. R., Libby W. G.* (1988) Sm-Nd, Pb-Pb and Rb-Sr geochronology of the Manfred Complex, Mount Narryer, Western Australia. *Precambrian Res.* 38:343–354.
- Franklin J. M., Hannington M.* (2002) Volcanogenic massive sulfides through time. GSA Denver Annual Meeting. Abstract Volume. Paper № 125–7.
- Galer S. J. G., Goldstein S. L.* (1991) Early mantle differentiation and its thermal consequences // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 55. P. 227–239.
- Galimov E. M.* (2005) Redox evolution of the Earth caused by a multi-stage formation of its core // *Earth. Planet. Sci. Lett.* 233. P. 263–276.
- Glikson A. Y.* (1979) Early Precambrian Tonalite-Trondhjemite Sialic Nuclei // *Earth-Science Reviews*. 15. P. 1–73.
- Grove T. L., Parman S. W.* (2004) Thermal Evolution of the Earth as recorded by Komatiites // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 219. P. 173–187.
- Hamilton P. J., O'Nions R. K., Bridgwater D., Nutman A. P.* (1983) Sm-Nd studies of Archaean metasediments and metavolcanics from West Greenland and their implications for the Earth's early history // *Earth Planet. Sci. Lett.* 62. P. 263–272.
- Helz R. T.* (1979) Crystallization history of Kilauea Iki lava lake as seen in drill core recovered in 1967–1979 // *Bull. Volcanol.* V. 43. P. 675–701.
- Helz R. T.* (1987) Differentiation behavior of Kilauea Iki lava lake, Kilauea volcano, Hawaii: an overview of past and current work. In: *Magmatic processes: Physicochemical principles*. (B. O. Mysen, ed.) // *Geochim. Soc. Spec. Publ.* V. 1. P. 241–258.

- Hess P. C. (1994) Petrogenesis of lunar troctolites. *J. Geophys. Res.* V. 99. E19083–19093.
- Hoatson D. M., S.-S. Sun. (2002) Archean Layered Mafic-Ultramafic Intrusions in the West Pilbara Craton, Western Australia: A Synthesis of Some of the Oldest Orthomagmatic Mineralizing Systems in the World. *Economic Geology*, 2002. 97. P. 847–872.
- Ikoma M., Genda H. (2006) The initial states of the terrestrial planets embedded in the solar nebula. Abs. Workshop on early planetary differentiation (Sonoma County, California) // LPI Contribution. № 1335. P. 50–51.
- Jacobsen S. B. (2005) The Hf-W isotopic system and the origin of the Earth and Moon, *Ann. Rev. // Earth. Planet. Sci.* 33. P. 531–570.
- Jambon A. (1994) Earth Degassing and Large-Scale Geochemical Cycling of Volatile Elements, *Volatiles in Magmas. Reviews in Mineralogy*, Carroll M. R. and Holloway J. R. (eds.) Washington, DC: Mineral. Soc. Am. Vol. 30. P. 479–517.
- Jarvis R. A., Woods A. W. (1994) The nucleation, growth and settling of crystals from a turbulently convecting fluid. // *J. Fluid Mechanics.* 273. P. 83–107.
- Jellinek A. M., Kerr R. C. (2001) Magma dynamics, crystallization, and chemical differentiation of the 1959 Kilauea Iki lava lake, Hawaii, revised. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 110. P. 235–263.
- Kamber B. S., Whitehouse M. J., Moorbath S. When did subduction begin on Earth? Pb-isotope constraints from the early archaean of SW Greenland. *Geophysical Research Abstracts*, 2003. p. 5 - 09778.
- Kamber B. S., Kenneth J., Collerson D., Moorbath S., Martin J. (2003) Whitehouse Inheritance of early Archaean Pb-isotope variability from long-lived Hadean protocrust *Contrib Mineral Petrol.* 145: 25–46.
- Kamber B. S., Moorbath S., Whitehouse M. J. (2001) The oldest rocks on Earth: time constraints and geological controversies. In: Lewis CLE, Knell SJ (eds) *The age of the Earth: from 4004 BC to AD 2002.* Geol Soc Spec Lond, Publ. 190. P. 177–203.
- Kelley D. S., Delaney J. R. (1987) Two-Phase Separation and Fracturing in Mid-Ocean Ridge Gabbros at Temperatures Greater Than 700 °C // *Earth Planet. Sci. Lett.* V. 83. P. 53–66.
- Koepke J., Berndt J., Feig S. T., Holtz F. (2007) The formation of SiO₂-rich melts within the deep oceanic crust by hydrous partial melting of gabbros // *Contrib Mineral Petrol.* V. 153. P. 67–84.
- Koepke J., Feig S. T., Snow J., Freise M. (2004) Petrogenesis of oceanic plagiogranites by partial melting of gabbros: an experimental study // *Contrib Mineral Petrol.* 146. P. 414–432.
- Kerr A., MacDonald H. E., Naldrett A. J. (2001) Geochemistry of the Pants Lake Intrusion, Labrador: Implications for future mineral exploration. *Current Research. Newfoundland Department of Mines and Energy. Geological Survey. Report 2001–1.* P. 191–228.
- Longhi J. (2003) A new view of lunar ferroan anorthosites: post-magma ocean petrogenesis. // *J. Geophys. Res.* 108. E5083 (doi: 10.1029/2002JE001941).
- Lunar sourcebook. A User's Guide to the Moon. (1991) *G. Heiken, D. Vaniman, B. M. French Eds.* Cambridge University Press, Cambridge-New York-Port Chester-Melbourne-Sydney, 1991. 736 p.
- McFarlane E. A., Drake M. J., Rubie D. C. (1994) Element partitioning between Mg-perovskite, magnesiowustite, and silicate melt at conditions of the Earth's mantle // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 58. P. 5161–5172.
- Mangan M. T., Marsh B. D. (1992) Solidification front fractionation in phenocryst-free sheet-like magma bodies. *J. Geol.* V. 100. P. 605–620.
- Manikyamba C., Naqvi S. M., Subba Rao D. V., Ram Mohan M., Tarun C., Khanna Tarun C., Rao M., Reddy G. L. N. (2005) Boninites from the Neoarchaean Gadwal greenstone belt, Eastern Dharwar Craton, India: Implications for Archaean subduction processes // *Earth. Planet. Sci. Lett.* V. 238. Issues 1–2. P. 65–83.
- Marsh B. D. (2007) Dynamics of magmatic systems // *Elements.* 2. P. 287–292.
- Marsh B. D. (2002) On bimodal differentiation by solidification front instability in basaltic magmas, part I: Basic mechanics // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 66: 2211–2229.
- Marsh B. D. (1995) Solidification fronts and magmatic evolution. *Mineral. Mag.* V. 60. P. 5–40.
- Martin H. (1987) Petrogenesis of Archaean Trondhjemites, Tonalites, and granodiorites from Eastern Finland: Major and Trace Element Geochemistry. *J. Petrol.* 28(5). P. 921–953.
- Matsui T., Abe Y. (1986) Formation of a «magma ocean» on the terrestrial planets due to the blanketing effect of an impact-induced atmosphere // *Earth, Moon, and Planets.* 34. P. 223–230.
- Mojzsis S. J., Harrison T. M. (2002) Origin and Significance of Archean Quartzose Rocks at Akilia, Greenland // *Science.* 298(5595). P. 917a.
- Mojzsis S. J., Harrison T. M. (2002) Establishment of a 3,83-Ga magmatic age for the Akilia tonalite (southern West Greenland) // *Earth and Planetary Science Letters.* 202: 563–576.
- Mojzsis S. J., Harrison T. M. (2000) Vestiges of a Beginning: Clues to the Emergent Biosphere Recorded in the Oldest Known Sedimentary Rocks // *GSA Today.* 10(4).
- Mojzsis S. J., Arrhenius G., McKeegan K. D., Harrison T. M., Nutman A. P., and Friend C. R. L. (1996) Evidence for 552 The Origin and Earliest History of the Earth life on Earth before 3,800 million years ago. *Nature.* V. 384. P. 55–59.
- Moorbath S., Whitehouse M. J., Kamber B. S. (1997) Extreme Nd isotope heterogeneity in the early Archaean- fact or fiction? Case histories from northern Canada and west Greenland // *Chem. Geol.* 135. P. 213–231.
- Moorbath S., Taylor P. N., Johnes N. W. (1986) Dating of oldest terrestrial rocks – fact and fiction // *Chemical geology.* 57. P. 63–86.
- Nägler Th. F., Kramers J. D., Kamber B. S., Frei R., Prendergast M. D. A. (1997) Growth of subcontinental lithospheric mantle beneath Zimbabwe started at or before 3.8 Ga: Re-Os study on chromites *Geology.* November 1997. V. 25. № 11. P. 983–986.
- Nemchin A. A., Pidgeon R. T., Whitehouse M. J. (2006) Re-evaluation of the origin and evolution of > 4,2 Ga zircons from the Jack Hills metasedimentary rocks // *Earth and Planetary Science Letters.* 244: 218–233.
- Nutman A. P., Bennett V. C., Friend C. R. L., Norman M. D. (1999) Meta-igneous (non-gneissic) tonalities and quartz-diorite from an extensive ca. 3800 Ma terrain south of the Isua supracrustal belt, southern West Greenland: constraints on early crust formation // *Contrib. Mineral. Petr.* 137. P. 364–388.

- Nutman A. P., McGregor V. R., Friend C. R. L., Bennett V. C., Kinny P. D.* (1996) The Itsaq Gneiss Complex of southern West Greenland: The world's most extensive record of early crustal evolution (3900–3600 Ma). *Precambrian Research*. 78. P. 1–39.
- Ohmoto H.* (2002) Banded iron formations as guides for the history of the lithosphere, atmosphere, and hydrosphere. GSA Denver Annual Meeting, Abstract Volume. Paper № 125–9.
- Ohtani E., Yurimoto H., Seto S.* (1997) Element partitioning between metallic liquid, silicate liquid, and lower mantle minerals: implications for core formation of the Earth. *Phys. Earth Planet. Inter.* 100. P. 97–114.
- Ozima M., Podosek F. A.* (1999) Formation age of the Earth from $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ and $^{244}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ systematics and the missing Xe. *J. Geophys. Res.* 104 (B11). 25493–25499.
- Paixao M. A. P., Oliveira E. P.* (1998) The Lagoa Da Vaga Complex: An archaean layered anorthosite body on the western edge of the Uaua Block, Bahia, Brazil. *Revista Brasileira de Geociencias*. 28(2). P. 201–208.
- Peck W. H., Valley J. W., Wolde S. A., Graham C. M.* (2001) Oxygen isotope ratios and rare earth elements in 3,3 to 4,4 Ga zircons: Ion microprobe evidence for high $\delta^{18}\text{O}$ continental crust and oceans in the Early Archaean // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 65(22). P. 4215–4229.
- Ratajeski K., Sisson T. W., Glazner A. F.* (2005) Experimental and geochemical evidence for derivation of the El Capitan Granite, California, by partial melting of hydrous gabbroic lower crust *Contrib Mineral Petrol.* 149: 713–734.
- RIDGE Petrological Data Base, LGEO, 1999.*
- Righter K.* (2003) Metal – silicate partitioning of siderophile elements and core formation in the early Earth. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 31. P. 135–174.
- Ringwood A. E.* (1986) Composition and origin of the Moon. *Origin of the Moon*. Eds. W. K. Hartmann, R. J. Phillips, G. J. Taylor. Lunar Planet. Inst. Houston. P. 673–672.
- Rudnick R. L.* (1995) Making continental crust // *Nature*. Vol 378. № 6557. P. 571–578.
- Sankaran A. V.* (2003) The Hadean earth – a veritable hell, or heaven for early life? Answer from >4 billion-year-old zircons // *Current Science*. 84(2). P. 134–136.
- Shipboard Scientific Party.* (2003) Drilling Mantle Peridotite along the Mid-Atlantic Ridge from 14° to 16°N. Ocean Drilling Program, *Leg 209 Preliminary Report*, Texas A&M University, College Station TX. 160 p.
- Shipboard Scientific Party, SERPENTINE.* (2007) Scientific Cruise Report, February 25 – April 5, Ifereimer – Centre de Brest. 375 p.
- Simakin A., Trubitsyn V., Schmeling H.* (1994) Structure of the boundary layer of a solidifying intrusion with crystal sedimentation // *Earth and Planetary Science Letters*. V. 126. P. 333–349.
- Sisson T. W., Ratajeski K., Hankins W. B., Glazner A. F.* (2005) Voluminous granitic magmas from common basaltic sources. *Contrib. Mineral. Petrol.* V. 148. P. 635–661.
- Snyder G. A., Borg L. E., Nyquist L. E., Taylor L. A.* (2000) Chronology and isotopic constraints on lunar evolution. In: *Origin of the Earth and Moon* (K. Righter and R. M. Canup, eds.). Tucson: The University of Arizona Press. P. 361–395.
- Solomatov V. S.* (2000) Fluid Dynamics of a Terrestrial Magma Ocean, in *Origin of the Earth and Moon*. Tucson: Arizona University Press. P. 323–338.
- Solomatov V. S., Stevenson D. J.* (1993a) Suspension in convective-layers and style of Differentiation of a terrestrial magma ocean. *J. Geophys. Res.* V. 98 (E3). P. 5375–5390.
- Solomatov V. S., Stevenson D. J.* (1993b) Non-fractional crystallization of a terrestrial magma ocean. *J. Geophys. Res.* V. 98 (E3). P. 5391–5406.
- Srikantappa C., Hörmann P. K., Raith M.* (1984) Petrology and geochemistry of layered ultramafic-mafic complexes from Karnataka Archaean Craton, South India. In: *Archaean Geochemistry. The origin and Evolution of the Archaean Continental Crust*. Eds. A. Kröner, G. N. Hanson, A. M. Goodwin. Springer-Verlag. Berlin; Heidelberg; N. Y.; Tokyo. P. 173–200.
- Taylor S. R.* (1986) The origin of the Moon: geochemical consideration. *Origin of the Moon*, Eds. W. K. Hartmann, R. J. Phillips, G. J. Taylor, Lunar P; anet. Inst. Houston. P. 125–144.
- Taylor P. N., Kramers J. D., Moorbath S., Wilson J. F., Orpen J. L., Martin A.* (1991) Pb/Pb, Sm-Nd and Rb-Sr geochronology in the Archaean Craton of Zimbabwe. *Chem. Geol.* 87:175–196
- Taylor S. R.* (1982) *Planetary Science: A Lunar Perspective*. Lunar and Planet. Inst. Houston. Tex.
- Thy P., Xenophontos C.* (1991) Crystallization Orders and Phase Chemistry of Glassy Lavas from the Pillow Sequences, Troodos Ophiolite, Cyprus. *J. of Petrology*. V. 32. № 2. P. 403–428.
- Tivey M. K.* (2007) Generation of Seafloor Hydrothermal Vent Fluids and Associated Mineral Deposits / *Oceanography*. V. 20. № 1. P. 50–65.
- Tolstikhin I., Hofmann A. W.* (2005) Early crust on top of the Earth's core // *Phys. Earth Planet. Int.* 148. P. 109–130.
- Tonks H. J., Melosh H. J.* (1990) The physics of crystal settling and suspension in a turbulent magma ocean, in: H. E. Newsom, J. H. Jones (Eds.), *Origin of the Earth*. Oxford University Press. N. Y.. P. 151–174.
- Tonks H. J., Melosh H. J.* (1993) Magma ocean formation due to giant impacts // *J. Geophys. Res.* V. 98. P. 5319–5333.
- Valley J. W., Cavosie A. J., Fu B., Peck W. H., Wilde S. A.* (2006) Comment on «Heterogeneous Hadean Hafnium: evidence of continental crust at 4,4. to 4,5 Ga» // *Science*. V. 312. P. 1139–1140.
- Valley J. W., Peck W. H., King E. M., Wilde S. A.* (2002) A Cool Early Earth // *Geology*. 30. P. 351–354.
- Vielzeuf D., Schmidt M. W.* (2001) Melting relations in hydrous systems revised: Application to metapelites, metagreywackes and metabasalts // *Contrib Mineral Petrol.* 141:251–267.
- Walter M. J., Newsom H. E., Ertel W., Holzheid A.* (2000) Siderophile elements in the Earth and Moon: metal – silicate partitioning and implications for core formation. In *Origin of Earth and Moon*. Tucson: Univ. Ariz. Press. P. 265–289.
- Walter M. J., Tronnes R. G.* (2004) Early Earth differentiation // *Earth Planet. Sci. Lett.* 225. P. 253–269.
- Walter M. J., Nakamura E., Tronnes R. G., Frost D. J.* (2004) Experimental constraints on crystallization differentiation in a deep magma ocean // *Geochim. Cosmochim. Acta*. Vol. 68. № 20. P. 4267–4284.
- Warren P. H.* (1986) Anorthosite assimilation and the origin of the Mg/Fe – related bimodality of pristine Moon rocks:

- support for magmasphere hypothesis. Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 16th). J. Geophys. Res. 91. P. D331–343.
- Watson E. B., Harrison T. M.* (2005) Zircon Thermometer Reveals Minimum Melting Conditions on Earliest Earth // Science. 308. P. 841–844.
- Wilde S. A., Valley J. W., Peck W. H., Graham C. M.* (2001) Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4,4 Gyr ago // Nature. 409. P. 175–178.
- Wilson A. H., Shirey S. B., Carlson R. W.* (2003) Archaean ultra-depleted komatiites formed by hydrous melting of cratonic mantle // Nature. 423. P. 858–861.
- Windley B. F.* (1995) The Evolving Continents. John Wiley & Sons. N. Y. 250 p.
- Winter J. D.* (2004) An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology. Chapter 20: Anorthosites, Prentice Hall. P. 401–407.
- Wood B. J., Halliday A. N.* (2005) Cooling of the Earth and core formation after the giant impact // Nature. 437. P. 1345–1348.
- Wood D. J., Walter M. J., Wade J.* (2006) Accretion of the Earth and segregation of its core // Nature. Vol. 441. P. 825–833.
- Wooden J. L., Mueller P. A.* (1988) Pb, Sr, and Nd isotopic compositions of a suite of late Archean igneous rocks, eastern Beartooth Mountains—implications for crust-mantle evolution // Earth Planet. Sci. Lett. 87:59–72.
- Worster M. G., Huppert H. E., Sparks R. S. J.* (1990) Convection and crystallization in magma cooled from above // Earth Planetary Science Letters. V. 101. P. 78–89.
- Wright T. L., Okamura R. T.* (1977) Cooling and crystallization of tholeiitic basalt, 1965 Makaopuhi lava lake, Hawaii. U. S. // Geological Survey Professional Paper. 1004. 78 p.
- Zindler A., Hart S.* (1986) Chemical Geodynamics. Ann. Rev. // Earth Planet. Sci. Lett. 14. P. 493–571.

РОЛЬ СОЛЕВОГО СОСТАВА (K/NA) ВОДНОЙ СРЕДЫ В БИОЛОГИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ

Ю. В. Наточин, Б. Н. Рыженко, Э. М. Галимов

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН
Институт эволюционной физиологии и биохимии им. И. М. Сеченова РАН
galimov@geokhi.ru

Обосновано предположение, что начальные формы жизни – протоклетки – возникли не в «натриевом» море, как обычно считают, а в «калиевых» водных бассейнах. Показано, что в условиях восстановительной атмосферы ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 > 1$) отношение $\text{K/Na} > 1$ (при $\text{CH}_4/\text{CO}_2 \approx 10^3$, $\text{K/Na} \approx 62$), в отличие от $\text{K/Na} = 0,02$ в современном океане. Позднее протоклетки с калиевой цитоплазмой адаптировались к внешней «натривой» водной среде благодаря появлению плазматической мембраны. Адаптация к средам с разным водным и солевым режимом была обусловлена возникновением системы жидкостей внутренней среды, которые стали окологлеточным окружением. Эволюция многоклеточных организмов происходила по пути отбора все более совершенных физиологических механизмов стабилизации физико-химических параметров внутренней среды. При очень широком диапазоне концентрации ионов натрия и калия в жидкостях внешней и внутренней среды найдено сходство значения соотношения K/Na в воде естественных водоемов ($0,04 \pm 0,004$) и плазме крови, гемолимфе ($0,03 \pm 0,002$) у представителей различных типов животных при доминировании ионов калия в клетках.

Введение

Возникновение клетки обособило среду протобионтов от внешней среды. Это позволило сосредоточить необходимые для осуществления жизненных функций вещества в ограниченном объеме. Для этого требовалось образование оболочки, ограничивающей перемещение содержимого протоклетки в окружающую среду. Внутриклеточная среда должна была содержать ионы, благоприятствующие синтезу органических веществ, прежде всего полипептидов и белков. В 60-е гг. XX в. в ряде исследований было показано, что реакция транспептидации на рибосоме требует обязательного присутствия ионов K^+ и Mg^+ , ионы Na^+ полностью инертны (Traut, Monro, 1964; Maden, Monro, 1968; Pestka, 1968; цит. по: Спирин, Гасилова, 1971). Отсюда следует, что в окружающей среде должна быть оптимальная концентрация ионов калия и магния.

Очевидно, что физико-химические параметры среды первых живых форм должны были быть идентичны составу внешней среды. После того как сформировался генетический аппарат, когда стала функционировать белоксинтезирующая система, появились предпосылки для возникновения плазматической мембраны с встроенными в нее белками и создания селективности мембраны в отношении неорганиче-

ских ионов. В нее должны были встраиваться сформированные ионные каналы, обеспечивающие возможность определенным ионам перемещаться через мембрану по электрохимическому градиенту, и ионные насосы, осуществляющие активный противогradientный транспорт ионов за счет энергии, в частности гидролиза АТФ. Ясно, что этот шаг в эволюции жизни мог состояться при уже существующих многих жизненно важных макромолекулах в клетке и ее мембранах (Галимов, 2001). В начальном периоде возникновения живых существ еще не могло быть отличий между содержимым клетки и окружающей среды по осмотической концентрации, осмоляльности. Этот этап требовал возникновения водных каналов – аквапоринов и произошел, вероятно, значительно позднее.

Среда обитания первых существ должна была отличаться преобладанием ионов калия, достаточно высоким содержанием магния, так как основные внутриклеточные процессы по сей день у живых существ разного уровня сложности требуют таких условий.

В данном исследовании мы рассмотрим, во-первых, данные о концентрации ионов натрия, калия, магния в клетках живых существ разного уровня эволюционного развития, а также в среде, окружающей эти клетки, т. е. во внеклеточной жидкости, плазме крови; во-вторых, теоретическую модель, позволяющую обосновать преобладание калия над натрием в солевом составе воды в первичных водоемах на ранней Земле.

Исследования проведены при финансовой поддержке программ Президиума РАН «Проблемы зарождения и эволюции биосферы».

Концентрация калия и натрия в клетках и тканях животных

Измерение концентрации ионов в тканях и клетках многоклеточных животных и во внеклеточной жидкости (сыворотка крови и гемолимфа), в сравнении с одноклеточными, свидетельствует о том, что основным внутриклеточным катионом является калий; в то время как в гемолимфе, сыворотке крови, внеклеточной жидкости большинства животных доминирует натрий (Проссер, 1977). Нами были изучены представители десятков видов беспозвоночных и позвоночных животных, сопоставлена концентрация катионов (Na, K) в тканях (табл. 1) и во внеклеточных жидкостях (табл. 2) самых разнообразных организмов – насекомых, моллюсков, млекопитающих. В клетках и тканях преобладают ионы калия; в тканях доля натрия ниже, а калия выше, чем в гемолимфе или в сыворотке крови, что указывает на преимущественное накопление калия в клетках. В клетке современных позвоночных животных удерживается близкая по величине концентрация катионов – около 13 мМ ионов Mg^{2+} и 100 мМ ионов K^+ . Исследование тканей, включающих клетки и межклеточную жидкость, давало возможность сопоставить самые разные организмы в естественных условиях, поскольку для измерения внутриклеточной концентрации ионов требуются специальные эксперименты с измерением объема внеклеточной жидкости, что во многих случаях сопряжено с опытом *in vitro* – технически его нельзя осуществить *in vivo* при изучении мелких организмов.

Таблица 1

Содержание натрия и калия (мкмоль/г в-ва) и их соотношение в тканях животных

Объект исследования	Na	K	K/Na
Крыса, почка, кора	73,9±5,2	80,9±1,9	1,09
Печень	31,8±1,6	88,2±2,0	2,77
Пчела <i>Apis mellifera</i> , глаз	23,9±6,6	101±2,0	4,22
Треска <i>Gadus morhua</i> , мышца	26,3±2,8	129±3,9	4,90
Литорина, <i>Littorina littorea</i> , мышца 26,8 %	126±8	94±6	0,75
Асцидия <i>Goniocarpa rustica</i> , стенка тела	183±7	85,6±4,6	0,46
Русский осетр <i>A. güldenstädti</i> , мышца	25,3±1,1	91,3±3,6	3,61
Таракан <i>P. americana</i> , крыловая мышца	21,7±4,8	85,6±2,6	3,94
Пилильщик <i>Rhadinoceraea micas</i> , мышца	11,0±1,6	72,7±2,8	6,60

Примечание. В воде среды обитания, гемолимфе, сыворотке крови концентрация выражена в ммоль/л, в тканях и клетках – на кг сырого вещества. Количество обследованных особей во всех случаях – от 10 до 16. Концентрация ионов натрия и калия измерялась на пламенном фотометре Corning 410 (Великобритания), калия и магния – на атомном абсорбционном спектрофотометре Hitachi 508 (Япония). Для анализа органические вещества ткани предварительно подвергались кислотному озолению с использованием HNO_3 в сузовоздушной бане при температуре 80–90°.

Данные табл. 1 ясно показывают доминирование ионов калия в тканях, где представлены клетки, по сравнению с плазмой крови и гемолимфой, где высокая концентрация ионов натрия (табл. 2). У простейших в клетках наблюдается та же тенденция, что и у многоклеточных – в клетках доминируют ионы калия. Так, у амебы *Amoeba proteus* содержание калия составляет 0,376, натрия – 0,026, кальция – 0,063, магния – 0,217 мкМ/мг сухого вещества (Проссер, 1977). Таким образом, в клетке амебы содержание ионов калия в 14,5 раз больше, чем натрия. В клетках мышц млекопитающих концентрация ионов калия составляет около 150–160, натрия – 12–16 мМ/л, то есть K/Na больше 11. Следовательно, у совершенно разных по уровню развития и специализации клеток выявляется большое сходство физико-химической организации. Со значительной долей вероятности можно предполагать, что в клетках животных – от одноклеточных форм до высших многоклеточных – удерживается доминирование катиона калия. Это имеет принципиальное значение для сохранения физико-химических особенностей внутриклеточной среды, вероятно, с момента ее формирования до настоящего времени, то есть на протяжении эволюции живых существ. Редкие исключения (например, натриевые безъядерные

Таблица 2

Концентрация (моль/л) и соотношение ионов натрия и калия в гемолимфе и сыворотке крови некоторых животных и человека

Объект исследования	Na	K	K/Na
Человек	141±1,2	4,3±0,03	0,030
Собака	148±2	4,1±0,2	0,028
Крыса, линия Вистар	138±1,4	4,7±0,1	0,034
Водная полевка <i>Arvicola tergestris</i>	138±14	8,5±0,4	0,062
Большая песчанка <i>Rhombomys opimus</i>	155±1	7,3±0,26	0,047
Голубь <i>Columba livia</i>	147±1,7	2,4±0,3	0,016
Черепаша <i>Testudo horsfieldi</i>	135±2,5	5,5±0,5	0,041
Лягушка <i>Rana temporaria</i>	108±1,7	2,6±0,2	0,024
Нерка <i>Oncorhynchus nerka</i> , р. Белая	129±3,7	0,9±0,07	0,007
Горбуша <i>Oncorhynchus gorbuscha</i>	154±2	2,5±0,48	0,016
Сом <i>Silurus glanis</i>	135±3,7	6,8±1,2	0,050
Карп <i>Cyprinus carpio</i>	122±2,5	1,3±0,1	0,011
Судак <i>Lucioperca lucioperca</i>	148±2	5,6±1,3	0,038
Минога <i>Lampetra fluviatilis</i>	120±1,8	3,2±0,3	0,027
Миксина <i>Myxine glutinosa</i>	549	11,1	0,020
Мидия <i>Mytilus edulis</i> 26%	331±11	7,5±0,3	0,023
Мидия <i>Mytilus edulis</i> 34%	472±15	13,5±0,8	0,029
Жемчужница <i>Margaritana</i>	14,1±0,4	0,39±0,02	0,028
Перловица обыкновенная <i>U. pectoratum</i>	14,4±0,6	0,47±0,06	0,033
Перловица клиновидная <i>Unio timidus</i>	12,9±0,9	0,41±0,04	0,032
Живородка <i>Viviparus</i>	31,8±1,0	1,65±0,1	0,052
Таракан <i>Periplaneta americana</i>	116±8	11,3±1,3	0,097
Медуза <i>Thiaropsis multicirrata</i>	426±5,4	15,3±0,4	0,036

Таблица 3

Концентрация и доля ионов натрия в осмоляльности гемолимфы и сыворотки крови некоторых животных и человека

Объект исследования	Осмоляльность, ммоль/кг H ₂ O	Na, Ммоль/л	Na, %
Человек	287±1,2	142±0,4	49,1
Собака	297±2	148±2	49,8
Крыса	301±3	149±0,9	49,5
Голубь <i>Columba livia</i>	295±2,5	147±1,7	48,8
Черепаша <i>Testudo horsfieldi</i>	343±4,1	135±2,5	45,8
Лягушка <i>Rana temporaria</i>	222±2	108±	48,6
Горбуша <i>Oncorhynchus gorbuscha</i>	289±3,8	129±3,7	44,6
Минога <i>Lampetra fluviatilis</i>	342±2	154±2	45,0
Миксина <i>Muxine glutinosa</i>	1152	549	47,6
Мидия <i>Mytilus edulis</i>	704±7	331±11	47,0
Жемчужница <i>Margaritana</i>	30,2±1,1	14,1±0,4	46,7

эритроциты у некоторых линий овец) только подтверждают отмеченную закономерность, поскольку натрий в клетке сменяет калий только тогда, когда на заключительных стадиях жизни данного типа клеток у них нет необходимости синтеза белка.

В табл. 2 представлены наши данные по концентрации ионов натрия и калия у широкого круга объектов – пресноводных и морских моллюсков, круглоротых, рыб, амфибий, рептилий, птиц и млекопитающих, включая человека (данные, касающиеся миксин, приведены по: *Проссер, 1977*). Имеется значительный диапазон концентрации ионов натрия в околоклеточной жидкости – от 12,9 до 549 ммоль/л, но отношение ионов калия к натрию удерживается в очень узком диапазоне, составляя $0,03 \pm 0,002$ ($M \pm m$).

При таком стабильном соотношении ионов натрия и калия в гемолимфе и сыворотке крови не менее строгой оказалась доля натрия в осмоляльности этих жидкостей (табл. 3). В среднем по всей группе отношение концентрации ионов натрия к осмоляльности составляет $47,5 \pm 0,3$ ($M \pm m$, колебания от 44,6 % до 49,8 %). В то же время абсолютное значение концентрации ионов натрия различается существенно – от 14 до почти 550 ммоль/л.

Поддержание на стабильном уровне концентрации катионов и осмоляльности гемолимфы и сыворотки крови обеспечивается специальными физиологическими системами у животных, обитающих в различных водных средах. В табл. 4 приведены соотношения ионов K и Na в пресных и морских водах. Во всех случаях доминируют ионы натрия, отношение ионов калия к натрию подобно тому, что найдено во внеклеточных жидкостях. Оно составляет $0,04 \pm 0,047$.

Таблица 4

Концентрация (ммоль/л) натрия и калия и их соотношение в воде морей, рек и озер

Объект исследования	Na	K	K/Na
Вода океана	457	9,7	0,021
Японское море	468	11,0	0,024
Черное море (район Карадага)	227	5,4	0,024
Белое море, Чупинский залив	310	6,9	0,022
Каспийское море,			
северная часть	37	0,8	0,022
средняя часть	131	2,2	0,017
южная часть	146	2,4	0,016
оз. Байкал	0,16	0,009	0,056
р. Бахура	3,5	0,3	0,086
р. Белая (Сахалин)	0,14	0,009	0,064
р. Волга (у Астрахани)	1,1	0,08	0,072
р. Нева	0,25	0,03	0,080

Разрешение K/Na-биогеохимического парадокса

Приведенные выше данные показывают, что в клеточной жидкости организмов ионы K^+ преобладают над ионами Na^+ . Доминирование калия неслучайно, так как его присутствие в составе электролитов среды необходимо для синтеза белка, в то время как ионы Na^+ ингибируют работу белоксинтезирующей системы.

С другой стороны, в солевом составе современного Мирового океана содержание Na^+ заметно превосходит содержание K^+ ($K/Na \approx 0,02$). Считается, что подобное соотношение удерживалось в течение всей геологической истории Земли. Известны модели *soda-ocean*, связывающие особенности геохимических процессов на ранней Земле с углекислонатриевым составом морской воды. Если жизнь зародилась в морской среде, то логично считать, что солевой состав жидкости в первичных примитивных клетках должен был совпадать с солевым составом среды. Сложная плазматическая клеточная мембрана могла возникнуть лишь в процессе эволюции. Стенки примитивной клетки должны были представлять собой простую пленку, неспособную обеспечить фракционирование K и Na.

Возникает, таким образом, K/Na-биогеохимический парадокс, состоящий в противоречии между представлением о солевом составе первичного океана и неприемлемостью его для функционирования клеток живых существ.

В связи с этим следует отметить, что до последнего времени в геологии доминировала идея об углекислом (нейтральном с точки зрения окислительно-восстановительного потенциала) составе первичной атмосферы. В пользу этого существовали веские аргументы. Прежде всего, восстановленная атмосфера

ра, в которой соединения углерода присутствуют в форме CH_4 и CO_2 , не могла существовать в равновесии с наблюдаемым составом земной мантии. Кроме того, такие составляющие, как CH_4 и NH_3 , должны были бы подвергаться быстрому фотолизу и не могли сколько-нибудь длительное время существовать в атмосфере. Поскольку возникновение жизни, в частности синтез аминокислот и нуклеотидов, предполагает наличие восстановленной среды, делались многочисленные попытки найти локальные механизмы синтеза восстановленных компонентов, например аммиака, путем фотолиза молекулярного азота в присутствии титанистых катализаторов и т. п.

Однако в последнее время существующая парадигма первичной углекислой атмосферы стала подвергаться сомнению. Во-первых, было показано, что в процессе фотолитического разложения CH_4 и NH_3 возникают частицы органического аэрозоля, которые поглощают излучение и экранируют CH_4 и NH_3 от дальнейшего разложения (*Sagan, Chyba, 1997*). Во-вторых, обогащенность углерода изотопом ^{12}C на Марсе, как показано в (*Galimov, 2000*), свидетельствует скорее всего о метансодержащей атмосфере раннего Марса. В-третьих, было показано, что состав земной мантии мог измениться от первоначально восстановленного к наблюдаемому составу мантии в первые сотни миллионов лет, и был предложен механизм редокс-эволюции мантии (*Galimov, 2005*). Таким образом, были сняты основные аргументы против восстановленного характера первичной атмосферы. Она могла иметь состав, в котором преобладающим углеродсодержащим компонентом был CH_4 , а не CO_2 . Возникает вопрос, каковым могло быть K/Na-отношение в первичных водоемах, если условия на поверхности Земли были восстановленными. Этот вопрос впервые был рассмотрен в (*Галимов, Рыженко, 2008*).

Мы выполнили термодинамический расчет K/Na-отношения в системе вода–порода для разных соотношений парциальных давлений CH_4 и CO_2 . Было принято, что первичная верхняя оболочка Земли имела состав, отвечающий составу углистых хондритов (табл. 5).

Это предположение согласуется с моделью, в которой система Земля–Луна формировалась в результате коллапса пылевого скопления, и лишь на заключительном этапе аккреции планета бомбардировалась телами кометного и углистохондритового состава, которые стали источниками воды и органических соединений на ранней Земле. Состав системы выражался оксидами породообразующих минералов, микрокомпонентами и водой. Результаты физико-химического моделирования системы вода–порода–газ включают как погрешности методического характера (неточность термодинамических данных, несовершенство моделей учета неидеальности), так и погрешности от неполноты информации по химическому и фазовому составам объекта моделирования.

Таблица 5

Состав метеоритного вещества типа CI (мас. %)

Компонент	Вещество хондритового состава без летучих	Вещество метеорита Orgueil (*)
SiO_2	34,2	22,69
TiO_2	0,11	0,07
Al_2O_3	2,44	1,70
FeO	35,8	FeO 4,63
		Fe_2O_3 13,55
		FeS 9,08
MgO	23,7	15,87
CaO	1,89	1,36
Na_2O	0,98	0,76
K_2O	0,10	0,06
P_2O_5	-	0,22
H_2O	-	16,9
C	-	2,8
N	-	0,032
Сумма, %	99,13	89,72

(*) *Anders, Grevesse, 1989.*

Использовался программный комплекс HCh (GIBBS) (*Шваров, 1999*), который позволяет моделировать динамические процессы, протекающие в системах вода–порода–газ, посредством метода проточного ступенчатого реактора. Расчет равновесного состояния системы при данных температуре и давлении выполнялся методом минимизации свободной энергии Гиббса системы с учетом баланса масс и потенциалов вполне подвижных компонентов. При достижении равновесия в системе образуется водный раствор и равновесная минеральная ассоциация вторичных (и первичных) минералов, относительно которой водный раствор насыщен.

Все полученные в результате расчета характеристики систем вода–порода–газ (рН, Eh, концентрации и формы существования компонентов в водном растворе, равновесные минеральные ассоциации) являются результатом химического взаимодействия между водой, газами и породой.

Рассматривалась система, образованная 14 (H-O-K-Na-Ca-Mg-Fe-Al-Si-Ti-P-C-S-N) химическими элементами с 105 потенциальными минералами (индивидуальными твердыми веществами или миналами твердых растворов) и 213 простыми и комплексными частицами в водном растворе. Термодинамические свойства компонентов взяты по данным (*Крайнов и др., 2004*). Моделировалось равновесное состояние системы, имеющей состав метеоритов CI (табл. 5) при 25 °C, давлении 1 бар.

Из табл. 6 видно, что существует обширное поле значений $\text{K/Na} > 1$. Причем это поле практически полностью совмещается с полем соотношений $\text{CH}_4/\text{CO}_2 > 1$. В максимуме K/Na-отношение достигает 50–60. Современное значение $\text{K/Na} = 0,02$

Таблица 6

Отношение K/Na в водной фазе системы: вещество метеорита Cl-H₂O
при 25 °С как функция P_{CH_4} и P_{CO_2}

$\lg P_{CH_4}$	$\lg P_{CO_2}$							
	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10
-14	0,106	0,106	0,106	0,13	0,24	0,52	0,32	0,160
-12	0,104	0,104	0,018	0,35	0,71	1,76	0,16	0,160
-10	0,104	0,230	0,440	0,84	1,69	6,56	1,33	0,106
-8	0,104	0,540	1,040	1,98	4,02	15,50	3,14	0,255
-6	0,104	1,230	2,660	5,90	13,04	36,80	7,50	0,510
-4	0,104	1,340	12,900	28,30	62,30	52,20	11,65	0,750
-2	0,104	0,760	17,400	16,70	21,50	54,10	9,24	1,100
0				2,84	3,66	4,60	2,87	1,610

в океанической воде соответствует современному значению парциального давления CO₂ (0,03 %).

Определенное ограничение связано с соотношениями масс вода/порода. Возникновение водной фазы с высоким отношением K/Na происходит при содержании воды в составе метеоритного вещества более 10 %. При введении азота в рассматриваемую систему зависимость K/Na-отношения от парциальных давлений CO₂ и CH₄ сохраняется практически без изменений. Основные формы существования азота в водном растворе: N₂ (большая часть удаляется в газовую фазу), NH₃, NH₄⁺. Таким образом, мы видим, что возникновение на поверхности первичной Земли водной фазы с существенным преобладанием калия над натрием (K/Na ≥ 10) возможно при равновесии вещества состава Cl с атмосферой, в которой содержание CH₄ превосходит содержание CO₂, а соотношение обменных масс вода/порода > 0,1.

Следовательно, в ионном составе воды на ранней Земле в период зарождения жизни калий мог преобладать в соотношении K и Na. Именно такое соотношение K/Na > 1 было унаследовано структурами, представляющими продукт компартментализации первичных органических комплексов (примитивной клетки). В процессе дальнейшей биологической эволюции жизни вырабатывались механизмы, способствовавшие сохранению солевого гомеостаза, несмотря на радикальное изменение солевого состава, в частности изначального отношения K/Na в окружающей среде.

Заключение

Результаты термодинамического анализа позволяют разрешить упомянутый K/Na-биогеохимический парадокс. Белоксинтезирующий механизм клетки мог зародиться в водной среде с высоким K/Na соотношением. С течением геологического времени смена калиевой среды на натриевую потребовала усовершенствования клеточной оболочки – надделения ее свойствами поддержания ионного баланса. Таким

образом, смена доминантного катиона в среде обитания протоклеток могла стать стимулом возникновения плазматической мембраны и дальнейшей биологической эволюции.

На рубеже кембрия водные животные обитали в морях, а потому имели в клетках, жидкостях внутренней среды организма то же осмотическое давление, что и морская вода; у них отсутствовала система осморегуляции, осмотическое давление их внеклеточной жидкости было таким же, как в окружающей внешней водной среде (*Natochin, Chernigovskaya, 1997*). В современном океане обитают миксины, близкие далеким предкам бесчелюстных по морфофункциональной организации. Миксины – единственная крупная группа круглоротых, относящаяся к стеногалинным морским организмам. Они могут жить только в воде океана, при изменении солёности среды погибают. Смена водной среды обитания, переход из морей в солоноватые воды, а затем и в пресные воды рек и озер были невозможны без появления системы гиперосмотической регуляции. Необходима была физиологическая система, которая обеспечивала бы удаление избытка воды из организма, непрерывный поиск и аккумуляцию в организме водных животных ионов. Натрий, магний и ряд других ионов были в избытке в древнем океане, но солями неорганических ионов бедны пресные воды.

В пресных водах в ордовикском периоде палеозойской эры появляются остракодермы – панцирные рыбы, которые смогли перейти солевой рубеж, вырабатывать физиологические механизмы адаптации, чтобы покинуть морскую воду и научиться жить в пресных водах рек и озер. В сыворотке крови панцирных рыб должна была содержаться высокая концентрация ионов натрия и хлора. Тело этих рыб покрывала еще не чешуя, а панцирь. В начале предполагали, что освоение нового ареала пресных вод требовало защиты от новых хищников. Смит (*Smith, 1943*), исследовавший своеобразие адаптации этих исходно морских рыб в пресной воде, высказал оригинальную гипотезу, предположив, что панцирь был необходим для защи-

ты не от хищников, а от разрушительной силы пресной воды при ее проникновении в клетки тела по осмотическому градиенту. Вода через покровы могла бы проникать внутрь, разбавлять кровь и вызывать осмотический шок клеток. Для защиты рыб от осмотической опасности необходимы были водонепроницаемые покровы, а для удаления избытка воды, попавшей в кровь, изменилась функция почек, ряда отделов их канальцев. Этот принцип морфофункциональной организации водно-солевого обмена у рыб и пресноводных животных сохранился от исходных форм позвоночных, мигрировавших в пресные воды, до современных форм. Стали ясны многие способы и механизмы адаптации к разной солености внешней среды (Наточин, 1976).

Кровь в сосудах морских костистых рыб, морских черепах и птиц имеет практически в 3 раза меньшую осмоляльность, чем окружающая вода океана. Естественно, что даже самые совершенные покровы тела и органы выделения этих организмов не спасают их полностью от потери воды – они постоянно нуждаются в пресной воде. В море нет источника пресной воды, следовательно, у животных должны были сформироваться собственные *опреснители* – органы для образования пресной воды из соленой воды океана. Эти животные пьют соленую воду, соли натрия всасываются из кишечника в кровь, а из крови клетки в жабрах или солевых железах акул, скатов, морских рептилий и птиц удаляют хлорид натрия, опресняя кровь и поддерживая более низкую, чем в море, осмоляльность крови. Деятельность органов-опреснителей основана на работе *систем транспорта натрия*, которые у животных разных систематических групп удаляют соли натрия против электрохимического градиента через водонепроницаемые мембраны, что приводит к опреснению крови. Физико-химические факторы живых систем относятся к базовым показателям в общей физиологии. Однако в литературе нельзя найти ответа на вопрос, почему в качестве основного внеклеточного катиона у животных был избран ион натрия и в чем его столь принципиальная особенность по сравнению с калием, который стал внутриклеточным катионом. Кроме того, ионное отличие одноклеточной среды позволяет обратить внимание на некоторые ключевые моменты размежевания растений и животных. Известно, что у эукариот – животных и растений – в клетках доминируют ионы калия, а вне клеток у большинства животных преобладают ионы натрия, в организме растений ионы натрия относятся к числу микроэлементов, растения и животные по-разному решили проблему осморегуляции. У животных сформировалась система жидкостей внутренней среды с регулируемой осмоляльностью крови, гемолимфы, у растений мембрана каждой клетки противостоит околоклеточной среде с иным осмотическим давлением.

Появление мембраны, натриевых каналов и насосов обусловило электрогенез мембран, формирование

в плазматической мембране натрий-зависимых ко-транспортеров, обеспечивающих транспорт в клетку глюкозы, аминокислот, некоторых неорганических ионов. Физиологическое значение натрий-зависимых процессов состоит в том, что ионы Na и K способствовали возникновению электрического потенциала на плазматической мембране клетки, что в последующем стало предпосылкой появления нервной клетки, быстрой передачи информации, управления клетками в организме как в целостном образовании. При участии этого механизма в ходе дальнейшей дифференцировки клеток формируются специализированные эпителии (покровы, пищеварительный тракт, органы выделения, солевые железы). Распределение в мембранах макромолекул натриевых каналов и натриевых насосов могло стать источником клеточной дифференцировки и появления клеток эпителия (Наточин, 2006).

Литература

- Галимов Э. М. (2001) Феномен жизни: между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М.: URSS.
- Галимов Э. М., Рыженко Б. Н. (2008) Разрешение K/Na-биохимического парадокса / Доклады РАН. 2008. Т. 421. № 3. С. 375–377.
- Крайнов С. Р., Рыженко Б. Н., Швец В. М. (2004) Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: Наука. 677 с.
- Наточин Ю. В. (1976) Ионорегулирующая функция почки. Л.: Наука.
- Наточин Ю. В. (2006) Физико-химические доминанты физиологической эволюции: от протоклетки к человеку // Рос. физиол. журн. им. И. М. Сеченова. Т. 92 (№ 1). С. 57–72.
- Проссер Л. (1977) Неорганические ионы / Сравнительная физиология животных. Т. 1. М.: Мир.
- Спирин А. С., Гаврилова Л. М. (1971) Рибосома. М.: Наука.
- Шваров Ю. В. (1999) Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия. № 6. С. 646–662.
- Anders E., Grevesse N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar // *Geochim. et cosmochim. acta*. V. 53. № 2. P. 197–214.
- Galimov E. M. (2000) On the phenomenon of enrichment of Mars in ^{13}C : A suggestion on the reduced initial atmosphere // *Icarus*. V. 147. P. 472–476.
- Galimov E. M. (2005) Redox evolution of the Earth caused by a multi-stage formation of its core // *Earth and Planet. Sci. Lett*. V. 233. P. 263–276.
- Natochin Yu. V., Chernigovskaya T. V. (1997) Evolutionary Physiology: History, Principles // *Comp. Biochem. Physiol.* V. 118A. P. 63–79.
- Sagan C., Chyba C. (1997) The early faint sun paradox: organic shielding of ultraviolet-labile greenhouse gases // *Science*. V. 276. P. 1217–1221.
- Smith H. (1943) The evolution of the kidney. In: H/ Smith Lectures on the kidney. 1–24. Kansas: Univ. of Kansas.

ВЫЖИВАЕМОСТЬ БАКТЕРИЙ И ФАГОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КРАТКОВРЕМЕННОГО НАГРЕВА, УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ И ПОТОКА ЭЛЕКТРОНОВ

Ю. И. Зецер^(*), Ю. Н. Киселев^(*), Ю. В. Поклад^(*), О. П. Попова^(*),
В. А. Рыбаков^(*), Р. А. Дмитриева^(**), Т. В. Доскина^(**), А. Е. Недачин^(**)

^(*)Институт динамики геосфер РАН

^(**)ГУ НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды РАМН

rybak@idg.chph.ras.ru

Показано, что при длительности нагрева несколько секунд споры бактерий и фагов могут выдержать нагрев до температур, превышающих 200 °С. Экспериментально исследована выживаемость бактерий и фагов под действием импульсов УФ-излучения и электронов различных энергий. Результаты могут быть использованы при анализе возможностей переноса жизни в космическом пространстве.

1. Введение

Идея переноса жизни в космическом пространстве (панспермия) была впервые выдвинута более 100 лет назад (*Arrenius*, 1903). С тех пор эта возможность (или невозможность) активно обсуждается в научном сообществе. Анализ возможности переноса жизни в межзвездном пространстве дан, например, в обзоре (*Nicholson et al.*, 2000). Новое направление в панспермии – литопанспермия, т. е. перенос жизни на космических телах внутри Солнечной системы, – активно развивается, особенно после обнаружения на Земле марсианских метеоритов (*Wasson, Wetherill*, 1979; *Nyquist et al.*, 1979). Впервые идея переноса жизни с Марса на Землю на метеоритах была выдвинута в работе (*Horneck et al.*, 1988), где рассматривались сценарии ударного выброса нерасплавленного вещества с поверхности Марса. В большом количестве работ (*Gladman*, 1997; *Mileikowsky et al.*, 2000; *Artemieva, Ivanov*, 2004; *Stoffler et al.*, 2007) исследовались условия, возникающие при ударном выбросе материала с Марса, а также возможность доставки биоматериала с Марса на Землю.

В процессе выброса в космос и переноса на другие планеты биоматериал подвергается целому ряду воздействий: высокому давлению при выбросе, нагреву при выбросе и входе в атмосферу, действию различных излучений (например, УФ-излучения Солнца) и быстрых частиц в процессе движения в космическом пространстве. В данной работе мы попытались экспериментально промоделировать воздействие таких факторов, как кратковременный нагрев

до температур, превышающих 100 °С, мягкое и жесткое УФ-излучение, действие электронов различных энергий.

2. Постановка экспериментов и их результаты

2.1. Воздействие УФ-излучения и быстрых электронов

Известно, что УФ-излучение обладает сильным антимикробным действием. Нами был проведен ряд экспериментов по исследованию воздействия как воздушного УФ (длина волны 200–400 нм), так и жесткого вакуумного УФ-излучения (в наших условиях 10–200 нм) на наиболее стойкие к внешним воздействиям споры колифага MS-2 или бактерий *Bacillus subtilis*. Можно предположить, что более жесткое излучение благодаря большей энергии фотонов будет вызывать гибель микроорганизмов при заметно меньших дозах облучения. Но здесь может сказаться тот факт, что жесткое ВУФ-излучение сильно поглощается в твердом теле на расстояниях, сравнимых с длиной волны. Поэтому возможно сильное экранирование микроорганизмов их внешней оболочкой. В литературе нет данных об эффективности УФ-излучения при длительностях облучения менее 1 с. В наших экспериментах воздействие на споры в случае воздушного УФ-излучения осуществлялось серией импульсов длительностью 100–400 мкс со скважностью 3–5 мин. Споры находились на подложке из стекла или нержавеющей стали в воздухе нормальной плотности. Источником излучения слу-

жил электрический разряд в капилляре (ЭВ-45). Его спектр в области прозрачности воздуха близок к спектру черного тела с температурой $\approx 40\,000\text{ }^\circ\text{K}$. Кварцевая линза строила изображение торца капилляра на поверхности образца со спорами. Контрольные эксперименты проводились с образцами, закрытыми стеклянной пластинкой, которая задерживала УФ-излучение.

В случае воздействия вакуумного УФ-излучения импульсы имели длительность 100–200 нс, а в качестве их источника служила лазерная плазма. Используемый метод основан на результатах работы (Голубь и др., 1994), в которой на основе данных, полученных на этой же лазерной установке, измерялся спектр излучения и энергия в вакуумном ультрафиолете. Спектр излучения состоял из сильно уширенных линий материала мишени и был почти сплошным. Спектральная область излучения плазмы лежала в диапазоне 10–200 нм с максимумом энергии в области 10–50 нм.

Проведенные исследования воздействия УФ-излучения на незащищенные образцы спор микроорганизмов показали, что такое излучение даже при короткой длительности воздействия обладает сильным антимикробным действием. Для эффективной инактивации наиболее стойких к внешним воздействиям представителей бактерий *Bacillus subtilis* и колифагов MS-2 требуются дозы излучения 100–1000 мДж/см². Отметим, что в случае жесткого вакуумного УФ-излучения покрытие микроорганизмов тонкой пленкой, каковой являлся высушенный мясной бульон, резко увеличивает их стойкость к бактерицидному воздействию жесткого ВУФ-излучения.

Исследовалась также стойкость спор к действию потока электронов различных энергий (1–10 кэВ). Споры наносились на поверхность подложек, и в вакууме на них направлялся поток электронов. Энергия, поступившая на поверхность, определялась по измеренному току и разности потенциалов между катодом и подложкой (анод). Длительность воздействия составляла несколько секунд, ток $\approx 10^{-5}$ – 10^{-6} А. Споры бактерий оказались наиболее чувствительными к потоку электронов с энергией ≈ 10 кэВ. Выживаемость спор резко падала уже при плотностях энергии 10–100 мДж/см².

2.2. Вход в атмосферу и нагрев частиц

Земная атмосфера является, в каком-то смысле, фильтром для проникновения на землю биоматериалов. Крупные тела размером сотни метров вызывают при ударе о Землю или разрушении в нижних слоях атмосферы возникновение очень высоких температур и давлений. Оценка сохранности биоматериалов в этих условиях близка к анализу при выбросе материалов с поверхности Марса, но условия более тяжелые за счет плотной атмосферы и повышенной (по сравнению с Марсом) скорости падения из-

притяжения Земли. Более мелкие тела тормозятся в атмосфере на больших высотах, иногда полностью «сгорают» в ней, но часть достигает поверхности в виде метеоритов.

Согласно нашим оценкам и расчетам, микрочастицы, образующиеся в результате разрушения метеорных тел, могут находиться в плотных слоях атмосферы от нескольких секунд до нескольких десятков секунд в зависимости от угла входа. На рис. 1 приведены результаты проведенных нами расчетов значения температур для микроскопических тел размером 10 и 100 мкм при их движении к поверхности Земли с высот 120 км для случаев входа в атмосферу под углами 20° и 45°. Скорость вхождения считалась равной 10 км/с. При угле входа 45° температура выше 150 °С для тел размером 10–100 мкм может держаться ≈ 16 с, а для угла входа 20° – более 20 с. Частицы размером 0,1–10 мм тормозятся достаточно интенсивно, и за несколько секунд их температура достигает 1000–1500 °С, причем часть из них в результате абляции полностью исчезает. Малые размеры приводят к тому, что они успевают прогреться до центра, где температура также достигает значений, превышающих 1000 °С.

Серия расчетов показала, что частицы с размерами, лежащими в области 1–50 мкм, испытывают существенный, но не катастрофический разогрев до сотен градусов Цельсия. Время разогрева составляет 1–10 с, и прогреваются они во всем объеме, так как характерная глубина прогрева за счет теплопроводности за такие времена существенно больше размеров частиц. Температура в сотни градусов Цельсия достаточно высока и при длительном воздействии на биологические объекты приводит к их гибели. Но при кратковременном нагреве споры микроорганизмов способны выживать при значительно более высоких температурах.

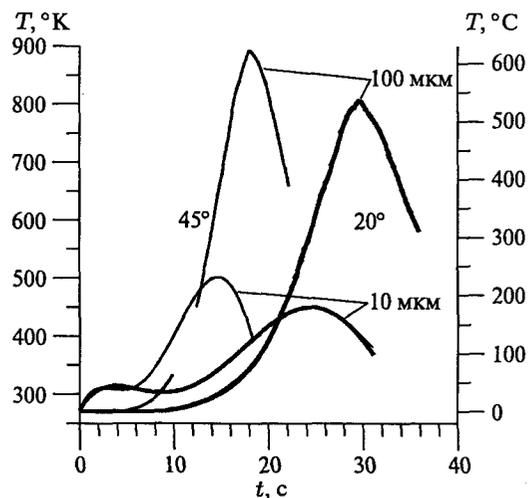


Рис. 1. Зависимость температуры частиц от времени движения в атмосфере для различных размеров и углов вхождения. Плотность частиц 1 г/см³. Скорость входа частиц в атмосферу составляла 10 км/с

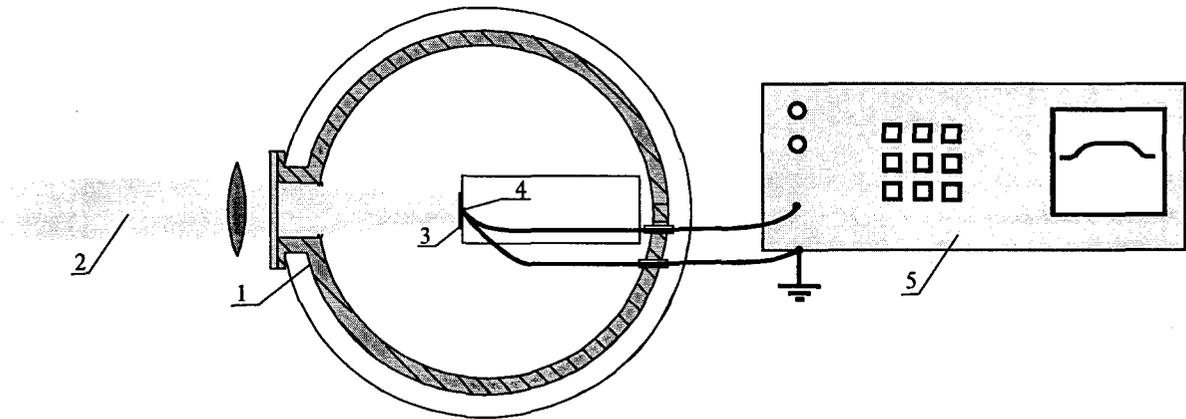


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для исследования воздействия кратковременного нагрева на споры и микроорганизмы: 1 – вакуумная камера; 2 – лазерный луч; 3 – образцы с микроорганизмами; 4 – термопарный датчик; 5 – осциллограф

Поскольку систематических данных о действии кратковременного нагрева на споры микроорганизмов в литературе нами не обнаружено, были поставлены специальные эксперименты для определения степени выживаемости спор колифага MS-2 и спор бактерий *Bacillus subtilis* при кратковременном нагреве до температур свыше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эксперименты проводились на специальной установке (см. рис. 2) в условиях вакуума, чтобы избежать влияния взаимодействия с плотным горячим воздухом.

На мишень, представляющую собой диск из нержавеющей стали диаметром 15 мм и толщиной 0,5 мм, направлялся луч импульсного лазера. Длительность импульса излучения составляла 0,5–0,7 мс. Диаметр пятна излучения был близок к диаметру диска мишени. Споры колифага MS-2 или бактерий *Bacillus subtilis* наносились на обратную (не облучаемую лазером) сторону мишени в капле воды, которая высыхала до проведения эксперимента. Таким образом, споры находились на биологически нейтральной подложке (нержавеющая сталь) в неактивном «сухом» виде. В калибровочных экспериментах с той стороны, где в рабочих экспериментах располагались споры, была установлена медь-константановая термопара. Предварительная калибровка позволила установить зависимость температуры от энергии лазерного излучения, и в рабочих экспериментах температура мишени определялась по этой зависимости, исходя из величины энергии в лазерном импульсе.

Характерное время прогрева за счет теплопроводности мишени из нержавеющей стали толщиной 0,5 мм составляло менее 0,1 с. Дальнейший отток тепла происходил главным образом за счет теплового контакта в области крепления мишени. Были использованы два типа креплений: с большим теплоотводом, что соответствовало меньшим временам выдерживания образцов при температурах выше фиксированной, и с малым теплоотводом, что, в свою очередь, соответствовало большим временам выдерживания образцов при температурах выше фиксированной.

Площадь контакта мишени с теплоотводящей оправкой составляла $\approx 0,15\text{ см}^2$ (большой теплоотвод) и $\approx 0,03\text{ см}^2$ (малый теплоотвод). Зависимости температуры мишени от времени для этих двух случаев представлены на рис. 3. При максимальных температурах $T_m \approx 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ температура превышала $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $\approx 3,5\text{ с}$ в случае большого теплоотвода, а в случае малого теплоотвода – в течение $\approx 12,5\text{ с}$. Таким образом, мы получали времена нагрева, охватывающие возможные сценарии торможения при вертикальном входе в атмосферу (несколько секунд) и при косом входе (несколько десятков секунд).

На рис. 4 приведены данные о выживаемости спор бактерий *Bacillus subtilis* в зависимости от температуры нагрева и его длительности. На оси ординат приведены значения выживаемости, которая характеризуется отношением K/K_0 , где K – количество выживших спор после нагрева, а K_0 – количество выживших спор на контрольном образце, не подвергшемся нагреву. На оси абсцисс приведены значения максимальных температур нагрева в соответствии с рис. 3.

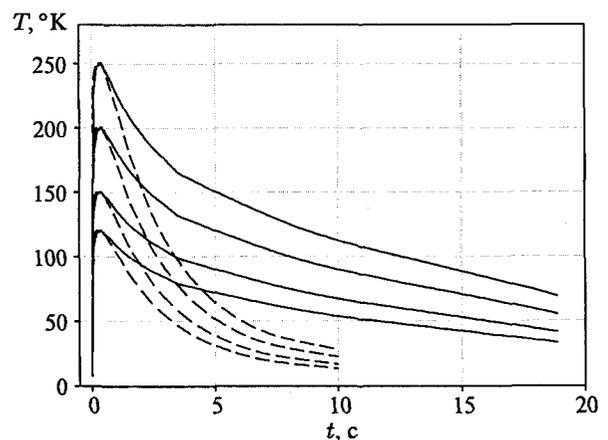


Рис. 3. Температурная зависимость поверхности мишени, на которой находятся микроорганизмы (сплошная линия – «длинное» время нагрева, пунктир – «короткое» время нагрева)

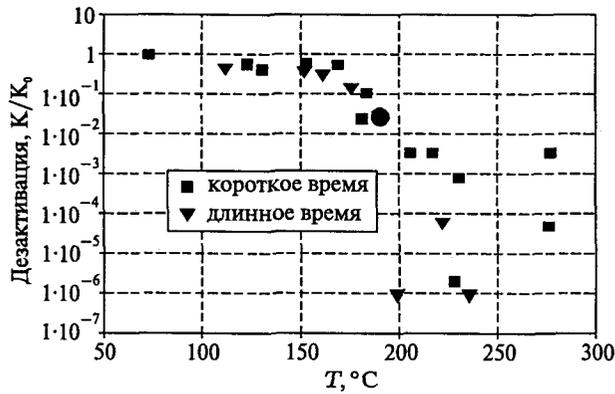


Рис. 4. Выживаемость спор бактерий *Bacillus subtilis* после импульса нагрева. Черная точка – экстраполированные данные из работы (Fox, Eder, 1969)

Анализ этого рисунка показывает, что с учетом возможных экспериментальных ошибок выживаемость бактерий несущественно зависела от реализованных режимов нагрева. При нагреве выше $\approx 200^\circ\text{C}$ выживаемость начинала резко уменьшаться и при максимальных температурах $\approx 250^\circ\text{C}$ значения K/K_0 соответствовала величине 10^{-4} , принятой за критерий неживаемости. На этом же рисунке нанесена точка, полученная экстраполяцией данных по длительному нагреву (Fox, Eder, 1969). Видно, что наши данные не противоречат полученным другими авторами ранее. Это подтверждает вывод о слабой зависимости выживаемости от времени нагрева – основным параметром является температура.

На рис. 5 приведены аналогичные данные, но для спор колифага MS-2. Выживаемость спор бактериофагов MS-2 оказалась несколько меньшей – критические значения для K/K_0 , равные 10^{-4} , достигались при температурах $\approx 200^\circ\text{C}$.

3. Выводы

Наши эксперименты по воздействию излучений различной жесткости и быстрых электронов подтверждают вывод о том, что незащищенные споры (находящиеся на поверхности космических частиц) будут полностью уничтожены солнечным излучением и быстрыми заряженными частицами за время, во много раз меньшее, чем требуется для полета от Марса к Земле. Но внутри даже небольших тел они будут защищены от таких воздействий.

Экспериментально определена степень выживаемости образцов бактерий и фагов при кратковременных (от единиц до десятков секунд) режимах нагрева, соответствующих режимам нагрева частиц размером порядка десяти микрон, входящих в атмосферу Земли.

Установлено, что критическая величина $K/K_0 < 10^{-4}$, соответствующая принятому критерию вы-

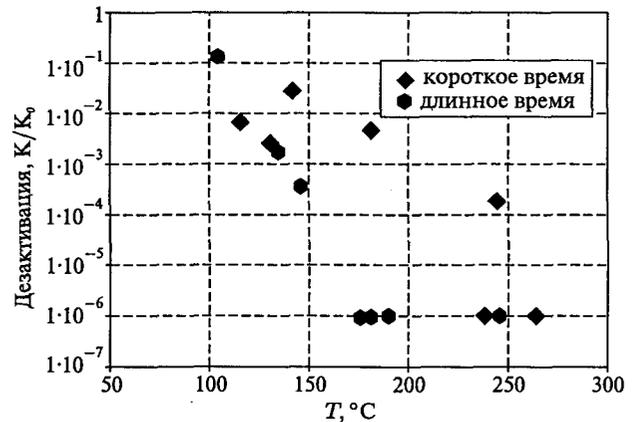


Рис. 5. Выживаемость бактериофагов MS-2 после импульса нагрева

живаемости бактерий и фагов, достигается при нагреве:

- спор бактерий *Bacillus subtilis* выше 250°C ,
- спор бактериофагов MS-2 выше 200°C .

Учитывая, что использованные образцы спор являются типичными представителями микрофлоры, можно полагать, что нагрев до температур, превышающих 250°C , приведет к уничтожению этих микроорганизмов. С точки зрения сохранности биоматериала при прохождении через атмосферу Земли наибольшие шансы имеют частицы размером ≤ 10 мкм, которые сравнительно слабо нагреваются в атмосфере.

Литература

- Голубь А. П., Михайлов С. Б., Рыбаков В. А., Суханов Т. Я. (1994) Энергетические, временные и пространственные характеристики излучения лазерной плазмы в ВУФ области спектра // Квантовая электроника. 1994. Т. 21. № 3. С. 263–267.
- Arrhenius S. (1903) Die Verbreitung des Lebens im Weltraum // Die Umschau. V. 7. P. 481–485.
- Artemieva N. A., Ivanov B. A. (2004) Launch of martian meteorites in oblique impacts // Icarus. V. 171. P. 183–196.
- Fox K., Eder B. D. (1969) Comparison of Survivor Curves of *Bacillus Subtilis* Spores Subjected to Wet and Dry Heat // J. Foot Sci. V. 34. P. 518–521.
- Gladman B. (1997) Destination: Earth. Martian meteorite delivery // Icarus. V. 130. P. 228–246.
- Horneck G., Stöffler D., Sieglind O., Hornemann U., Cockell C. S., Moeller R., Meyer C., Jean-Melosh H. J. (1988) The rocky road to panspermia // Nature. V. 332. P. 687–688.
- Mileikowsky C., Francis A., Cucinotta F. A., Wilson J. W., Gladman B., Horneck G., Lindegren L., Melosh J., Rickman H., Valtonen M., Zheng J. Q. (2000) Natural Transfer of Viable Microbes in Space 1. From Mars to Earth and Earth to Mars // Icarus. V. 145. P. 391–427.

- Nicholson W. L., Munakata N., Horneck G., Melosh H. J., Setlow P.* (2000) Resistance of *Bacillus* Endospores to Extreme Terrestrial and Extraterrestrial Environments // *Microbiology and Molecular Biology Reviews*. V. 64. № 3. P. 548–572.
- Nyquist L. E., Bogard D. D., Wooden J. L., Wiestman H., Shin C.-Y., Bansal B. M., McKay G.* (1979) Early Differentiation, Late Magmatism, and Recent Bombardment on the Shergottite Parent Planet // *Meteoritics*. V. 14. P. 502.
- Stöffler D., Horneck G., Sieglinde O., Hornemann U., Cockell C. S., Moeller R., Meyer C., Jean-Pierre de Vera, Fritz J., Artemieva N. A.* (2007) Experimental evidence for the potential impact ejection of viable microorganisms from Mars and Mars-like planets // *Icarus*. V. 186. P. 585–588.
- Wasson J. T., Wetherill G. W.* (1979) Dynamical, Chemical, and Isotopic Evidence Regarding the Formation Locations of Asteroids and Meteorites // *Asteroids*. Tucson: Univ. Arizona Press. P. 926–974.

ГЛАВА V

СОБЫТИЯ И ФАКТОРЫ ЭВОЛЮЦИИ БИОСФЕРЫ

<i>М. А. Федонкин</i>	
Роль водорода и металлов в становлении и эволюции метаболических систем.....	417
<i>А. Л. Верещака</i>	
Нанобиота Мирового океана: роль в современных экосистемах, возможности реконструкции древних экосистем	439
<i>М. С. Бараш</i>	
Эволюция и развитие морской биоты в палеозое под влиянием абиотических факторов	457
<i>О. Н. Зезина</i>	
Реликты и «живые ископаемые» как свидетели истории формирования современной фауны океана.....	479
<i>Г. Н. Батурин</i>	
Накопление углеродистых и фосфатных отложений в фанерозое в связи с интенсивностью вулканизма.....	485
<i>В. А. Алексеев, А. И. Ивлиев, Л. Ф. Семёнова, А. В. Фисенко</i>	
Климатические изменения на Земле и возможная их связь с вариациями солнечной активности.....	503
<i>М. А. Ахметьев, Г. Н. Александрова, В. Н. Беньямовский, В. С. Вишневская, Ю. О. Гаврилов, А. Б. Герман, Н. И. Запорожец, Т. М. Кодрул, М. Г. Моисеева, С. В. Наугольных, Т. В. Орешкина, К. А. Печникова, Н. М. Чумаков, Е. А. Щербинина</i>	
Причинно-следственные связи и факторы глобальных биосферных перестроек в фанерозое.....	509
<i>В. Н. Подковыров</i>	
Палеоэкология и тафономия лахандинской микробиоты верхнего рифея Сибири	531
<i>Т. Н. Герман</i>	
Новые морфотипы из лахандинской микробиоты верхнего рифея Сибири	541
<i>Е. Ю. Голубкова, Е. Г. Раевская</i>	
Комплексы микрофоссилий венда Восточной Сибири и их биостратиграфический потенциал	547

РОЛЬ ВОДОРОДА И МЕТАЛЛОВ В СТАНОВЛЕНИИ И ЭВОЛЮЦИИ МЕТАБОЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

М. А. Федонкин

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН
mfedon@paleo.ru

Предлагается гипотеза о ведущей роли водорода (источник протонов и электронов) и ионов металлов переходной группы (первичные катализаторы) в формировании энергетической основы жизни в условиях ранней Земли. Реконструированы доорганические стадии эволюции метаболических систем, вовлекавшие в качестве акцептора электрона неметаллы относительно большого ионного радиуса. Становление и ранняя эволюция метаболических систем живой клетки рассматривается как бутстрэпинг-процесс, компенсирующий необратимые изменения геохимических особенностей биосферы, в особенности уменьшение доступности водорода и некоторых металлов переходной группы.

1. Введение

Идея о том, что неравновесность – поток энергии или вещества – формирует упорядоченные системы, по праву обретает статус научной парадигмы современного естествознания (Галимов, 2001; Пригожин, Стенгерс, 2003). Применительно к проблеме происхождения жизни эта идея направляет исследование в область процессов, которые описываются не столько языком химии, сколько в терминах физики. Универсальной физической характеристикой живого является формирование ионных градиентов и перенос электрона от донора к акцептору. Эта физическая основа энергетики метаболизма клетки допускает предположение о том, что процесс переноса энергии и был основным фактором упорядочения, приведшим к формированию динамически устойчивых молекулярных систем – предшественников биоорганических соединений. Существование таких систем в условиях ранней Земли было не только возможным, но, по-видимому, термодинамически выгодным в аспекте стабильности. Организующая (структурирующая) способность потока энергии проявлялась на всех стадиях становления биологических систем в той же мере, как она действует в современных явлениях жизни.

Физический подход к проблеме происхождения жизни с акцентом на энергетику обменных процессов (Morowitz, 1992; Hengeveld, 2007) позволяет использовать единый язык описания процессов неживой

и живой природы. Историческая непрерывность жизни в части электрохимической природы метаболической активности клетки допускает возможность использования подхода от начальных условий (снизу вверх). Этот подход описывает развитие метаболизма и факторов среды как дополнительные и взаимозависимые процессы. Физический подход допускает проверку достоверности моделей данными биохимии, геохимии и палеобиологии. Все это указывает на ряд преимуществ физического подхода над химическим подходом, который до сих пор доминирует в области исследований проблемы происхождения жизни.

2. Подходы к проблеме происхождения жизни

Большая часть современных подходов к проблеме происхождения жизни ориентируется на процессы синтеза макромолекул, которые могли служить предшественниками биоорганических соединений. Наиболее детально разработаны модели, объединяемые в группу так называемых «минеральных гипотез», в значительной степени опирающихся на лабораторный эксперимент по синтезу макромолекул на минеральной подложке. Действительно, многие минералы обладают каталитическими свойствами, кристаллические решетки ряда минеральных видов могут служить фактором концентрации и сортировки (по размеру или симметрии) простых молекул и шаблоном для синтеза макромолекул органических соединений.

Критики указанной группы гипотез справедливо указывают на их слабые стороны:

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 18 «Проблемы зарождения биосферы Земли и ее эволюции», а также гранта Президента РФ (НШ-4156.2008.5). Автор выражает глубокую признательность Э. М. Галимову и Р. Хенгевельду за стимулирующее обсуждение проблем, затронутых в настоящей статье.

- 1) минеральный кристалл – относительно стабильная, а значит, химически пассивная форма соединений;
- 2) в явлениях современной жизни минералы не играют ни одной из тех ролей, которые им приписываются в процессе становления биологических систем (Э. М. Галимов, 2001);
- 3) все органические молекулы синтезируются самой жизнью (Э. М. Галимов, 2007, устное сообщение).

Дополнительную сложность представляет собой проблема исторической последовательности формирования липидов, белков, РНК, ДНК и других «строительных блоков» живого – реакции синтеза этих веществ в живой клетке настолько тесно связаны между собой, что формирование их порознь и самосборка в функционирующие цепи представляются маловероятными. Вообще, в рассуждениях об абиогенном синтезе биологически значимых макромолекул нередко упускается из виду весьма важное обстоятельство – динамическая стабильность живых систем, в том числе и на молекулярном уровне. При этом не придается значения тому, что все «строительные блоки» живого (белки, жиры, углеводы, РНК и ДНК) синтезируются самой живой клеткой. Существование «первичного бульона», насыщенного абиогенными органическими соединениями, которые сформировали в итоге живую клетку путем самосборки, представляется маловероятным прежде всего с термодинамической точки зрения – подобная система неизбежно (и очень быстро) приходит в равновесие.

Несмотря на указанные недостатки, некоторые из «минеральных гипотез» происхождения жизни заслуживают дальнейшей разработки хотя бы потому, что минералы с их способностью структурировать пространство химических реакций были важнейшим фактором среды происхождения жизни (Юшкин, 2000), а также и потому, что химические элементы, составляющие эти минералы, могли в виде более простых соединений формировать системы накопления, сохранения и освобождения энергии. Представляется, что такие соединения должны были формироваться в области резких электрохимических градиентов. Именно в этом отношении интересны гидротермальные системы раннего океана.

Одна из наиболее популярных ныне гипотез происхождения жизни в среде океанических гидротерм развивается М. Расселлом и его соавторами (см. *Russell, 2007* и ссылки в этой работе). Щелочные флюиды древнейших гидротерм выносили водород, сульфид и аммиак, а также ионы таких металлов, как железо и никель, сульфиды которых в изобилии осаждались вокруг источников. Микроскопические поры в минеральной корке таких сульфидов, как грегит, предоставляли полуизолированное пространство для синтеза простых органических молекул, которые формировали более сложные пептиды. Эти пептиды покрывали внутреннюю поверхность пор, что могло быть первым шагом к автономии клет-

ки. Привлекательным аспектом этой гипотезы представляются отнюдь не микроскопические поры сульфидов – гипотетические предшественники клеток, но, прежде всего, – среда на переходе от гидротермальной системы к придонным водам океана, геохимические градиенты и высокая концентрация свободных ионов и электронов. Именно в такой среде могли формироваться молекулярные системы, как бы встраивающиеся в естественный поток энергии, концентрирующие его и способные к временному сохранению и освобождению энергии. Мы говорим о неорганических предшественниках ферментов. В этом отношении симптоматичным представляется сходство молекулярной структуры пирита и Fe-S-кластеров в активных центрах многих ферментов или же сходство молекулярной структуры другого сульфидного минерала, грегита (Fe_5NiS_8), и тиокубана в составе молекулы белка ферредоксина (*Russell, 2006*). Это сходство можно интерпретировать как свидетельство происхождения жизни в среде гидротермальных систем и, вместе с тем, как намек на то, что первичными катализаторами были не белки, а их неорганические предшественники (*Федонкин, 2007; Hengeveld, Fedonkin, 2007*).

В поддержку гипотезы гидротермального происхождения жизни (*Forterre et al., 2002*) нередко приводят факт базального положения гипертермофильных групп Archaea и Bacteria на молекулярном древе жизни (*Stetter, 1996*), хотя возможность позднейшей адаптации некоторых мезофильных прокариотных таксонов к агрессивной среде гидротерм, подобных черным курильщикам, исключить нельзя (*Brochier et al., 2005*).

3. Методология

Принцип исторической непрерывности эволюции материи от неживых объектов к живым (*Опарин, 1924*) дает нам основание рассматривать формирование энергетической основы жизни, связанной, прежде всего, с переносом электрона, на добиологической (и даже на доорганической!) стадии эволюции земного вещества в условиях хадейской Земли (*Федонкин, 2007; Hengeveld, Fedonkin, 2007*). С физической точки зрения происхождение жизни в среде гидротермальных систем или вблизи от места их разгрузки представляется плодотворной гипотезой ввиду таких факторов, как насыщенность среды свободными электронами, резкий электрохимический градиент, обилие ионов металлов и молекулярного водорода.

В основе методологии исследований проблемы происхождения жизни, развиваемой в этой статье, лежит принцип сохранения энергетической преемственности и исторической непрерывности жизни от самых ранних стадий ее становления. Этот подход преодолевает кажущуюся пропасть между неживым (косным, по выражению В. И. Вернадского) и живым,

которая неизбежно присутствует в доминирующих моделях, описанных в терминах химии. В настоящей работе мы следуем некоторым постулатам (см. *Hengeveld, Fedonkin, 2004, 2007; Fedonkin, 2008*):

- 1) происхождение жизни и ее эволюция определяются физическими и химическими параметрами среды;
- 2) начальная биохимия была теснейшим образом связана с геохимией внешних геосфер ранней Земли;
- 3) жизнь началась как процесс, не требующий большой энергии, в среде, богатой свободными электронами и протонами;
- 4) неорганическая стадия эволюции метаболизма предшествовала органической стадии истории живого;
- 5) неорганические катализаторы биохимических реакций были предшественниками белковых молекул ферментов;
- 6) металлы как основной источник электронов играли ключевую роль катализатора древнейших биохимических реакций;
- 7) физико-химические параметры биосферы необратимо удалялись от начальных условий происхождения жизни;
- 8) сохранение функциональности архаичных метаболических модулей клетки в изменяющихся условиях среды осуществлялось путем надстраивания метаболических каскадов дополнительными модулями, функционально сопряженными с новыми факторами среды;
- 9) структура метаболических сетей клетки и структура молекул ферментов допускает причинно-историческую интерпретацию;
- 10) метаболические каскады живой клетки рекапитулируют биохимическую эволюцию и отражают исторические изменения геохимических факторов среды;
- 11) если последнее справедливо, то анализ особенностей передачи энергии по метаболическим цепям открывает возможность реконструкции происхождения жизни (прежде всего в физическом и историческом аспектах).

Основу жизнедеятельности клетки составляют реакции двух типов: а) окислительно-восстановительные реакции, связанные с переносом электрона от донора к акцептору, и б) кислотнo-щелочные реакции фосфатов, связанные с переносом протона. В живой клетке сигнал (импульс энергии) усиливается каскадами биохимических реакций, в которых один фермент, будучи продуктом предшествующей каталитической реакции, в свою очередь катализирует формирование другого фермента, который катализирует синтез последующего и т. д. Исследуя природу энергетической основы метаболизма клетки, мы должны принимать во внимание важное различие живого и неживого в отношении энергии: в неживых системах

энергия используется прямо, тогда как в живых системах энергия временно сохраняется (в виде энергии химических связей или ионных градиентов) в промежутке времени между моментом ее поступления и освобождения (*Ho, 1995*). Сохранение энергии представляется первым процессом после ее генерирования, осуществляющимся до начала использования этой энергии в таких процессах, как рост, поддержка постоянства внутренней среды, размножение, движение и др. (*Kooijman, Hengeveld, 2005*). Эта важнейшая и универсальная особенность живого направляет наше внимание к обратимым, циклическим реакциям, протекавшим в геохимических обстановках ранней Земли. Такие универсальные механизмы жизнедеятельности клетки, как перенос электрона и протона, наложение, сохранение и освобождение энергии, по видимому, сформировались очень рано, возможно, на доорганических стадиях становления живого (*Hengeveld, Fedonkin, 2007*) и сохранялись на протяжении миллиардов лет вопреки радикальным изменениям среды. Вся биологическая эволюция может интерпретироваться как результат отбора в пользу более надежных способов сохранения эффективности базовых типов метаболизма, сформировавшихся в условиях ранней Земли, в ответ на необратимые изменения физико-химических параметров биосферы.

Сложность организации живой клетки не допускает предположения о возможности ее формирования единым актом самосборки: клетка является результатом длительного, многоступенчатого исторического процесса, который можно отнести к категории бутстрэпинг-процессов (*Hengeveld, Fedonkin, 2007*): увеличение метаболической сложности и эффективности клетки происходило при сохранении базовых (древнейших) механизмов жизнедеятельности. Хотя многие детали эволюционного бутстрэпинг-процесса еще предстоит установить, уже сейчас представляется необходимым выделять три его последовательных стадии. Первая стадия становления живого вовлекала тяжелые неметаллы нижних периодов Периодической системы элементов, например селен. Эти неметаллы с большим ионным радиусом формировали легко диссоциирующие соединения, которые не требовали большой энергии и специальных катализаторов для их расщепления. Реакция неметаллов с водородом катализировалась металлами переходной группы (W, Fe, Ni). Гидрогеновая и дегидрогеновая молекул определяются обменом электронов в ходе редокс-реакции. Металлы и соответствующие реакции присущи кофакторам многих ферментов. На втором этапе система дополнялась кислотнo-щелочными реакциями, формирующими цикл «конденсация – гидролиз» с активным вовлечением неметаллов более высоких периодов, например серы и фосфора. Поскольку реакции конденсации ведут к полимеризации, на этом этапе могли формироваться не только липиды, но и нуклеотидные коэнзимы, начиная с молекулы АТФ и заканчивая многими типами РНК,

а в дальнейшем и ДНК. Третий этап усложнения метаболических систем был связан с вовлечением еще более легких химических элементов, имеющих более высокую энергию связей (углерод, азот и, наконец, кислород), синтезом протеинов и использованием солнечной энергии для фотолиза молекул H_2S , а позднее и H_2O . Изначальный избыток генерируемой энергии требовал формирования биохимических систем ее хранения и освобождения – молекул углеводов. Реконструкция определяющих факторов становления метаболических систем клетки требует данных об условиях среды формирования последних.

4. Проблема среды происхождения жизни

Физико-химические параметры ранней Земли и ближайшего космоса более 4 млрд лет назад радикально отличались от современных. Данные наук о Земле, сравнительная планетология и астрофизика проливают некоторый свет на особенности среды становления жизни. Некоторое представление об этом можно составить на основе данных экологии и физиологии зубактерий и архей, судя по их невероятной толерантности к воздействию разнообразных факторов (высокие дозы радиации, широкий диапазон температуры, давления, pH и концентрации растворенных соединений) и по их колоссальному биохимическому разнообразию. Некоторые биотопы экстремофилов, например упоминавшиеся выше высокотемпературные гидротермальные системы типа «черных курильщиков», продуцирующие большие объемы CO_2 , H_2S и металлов, или среднетемпературные ($40-90^\circ C$) высокощелочные обстановки гидротерм Lost City, испускающие CH_4 и H_2 , рассматриваются в качестве основы моделирования среды происхождения жизни (Boetius, 2005; Kelley et al., 2005; Proskurowski et al., 2008). Подобные обстановки были распространены более широко на ранней Земле.

Реконструкции параметров древней биосферы посвящена обширная литература (см. Галимов, 2001; Сорохтин, Ушаков, 2002; Schopf, Klein, 1992; Knoll, 2003). Раннюю Землю отличали следующие особенности:

- 1) высокая фоновая радиация;
- 2) мощный поток радиогенного тепла (по некоторым данным, более чем на порядок превышавшего современный уровень, в основном за счет энергии распада короткоживущих изотопов);
- 3) высокий вклад близкой Луны в тепловой бюджет Земли за счет механического разогрева недр;
- 4) интенсивный вулканизм, океаны лавы; быстрое формирование металлического ядра планеты (более 90 % его массы в течение первых 100 млн лет после аккреции);
- 5) рано сформировавшееся магнитное поле с его функцией эффективной защиты планеты от космического излучения;

- 6) полная переработка первичной коры;
- 7) низкий рельеф поверхности;
- 8) плотная восстановительная вторичная атмосфера с мощным парниковым эффектом, который компенсировал низкую светимость Солнца (на 30 % ниже современного уровня);
- 9) практически полное отсутствие свободного кислорода и озонового экрана в атмосфере;
- 10) мелкий обширный океан, формировавшийся по мере того, как температура поверхности Земли опускалась ниже точки кипения воды;
- 11) высокая концентрация растворенных вулканических газов и ионов тяжелых металлов в древнем океане. Перечисленные факторы и формировали среду становления жизни.

Французский биолог Р. Дюбуа оставил замечательную метафору: «Жизнь – это одушевленная вода». Действительно, вода – это не только растворитель, агент гидролиза и среда химических реакций, а также преобладающий компонент химического состава живой клетки. В аспекте энергетики метаболизма вода – важнейший источник H_2 , e^- , H^+ , H^+ , OH^- , H_3O^+ , H^+ , H_2O_2 , O_2 и O_3 , играющих главную роль в процессах жизнедеятельности (Russell, 2007). Проблема происхождения гидросферы Земли активно обсуждается (см. обзор Marty, Yokochi, 2006). Наиболее ранними косвенными свидетельствами воды на Земле являются эродированные детритовые цирконы (4,4 млрд лет) в Западной Австралии (Wilde et al., 2001; Harrison et al., 2005), высокие отношения O_{18}/O_{16} в кристаллах циркона хадейского возраста (Mojzsis et al., 2001) и данные титановой термометрии по древнейшим цирконам (Trail et al., 2007). Древнейшие слоистые железные руды, подушечные базальтовые лавы и другие структуры подводных излияний в разрезах вулканогенно-осадочных толщ Западной Гренландии и Северного Квебека более определенно указывают на существование гидросферы 3800 млн лет назад (Cates, Mojzsis, 2007). Облегченный изотопный состав графитовых включений в кристаллах апатита из супракристалльных пород (метаосадков) формации Акилия (возраст более 3830 млн лет) Западной Гренландии интерпретируется как возможное древнейшее свидетельство жизни на Земле (McKeegan et al., 2007). Если это предположение справедливо, то процессы становления жизни происходили до начала формирования древнейших известных пород и не оставили следов в геологической летописи.

5. Биологическая роль водорода

Исследуя энергетический аспект происхождения жизни, следует обратить внимание на водород как первичный источник электронов и протонов – основы энергии живого. Будучи самым распространенным химическим элементом Вселенной, водород был и остается главным субстратом микробной жизни и

основной энергетики метаболизма (*Wackett et al.*, 2004). Биологическая роль водорода связана не только с тем, что в массе живой клетки преобладает вода (H_2O). Мягкие водородные связи придают прочность и пластичность макромолекулам. Различные микробные ферменты осуществляют перенос катиона H^+ . Градиент H^+ используется клеткой в процессе синтеза АТФ. Анион водорода H^- известен как «энергетическая валюта» клетки (эквивалент двух электронов). Молекулярный водород H_2 как ключевой промежуточный продукт реакций анаэробного метаболизма фактически осуществляет универсальную роль трофической (энергетической) связи между микроорганизмами, живущими на разных субстратах – чрезвычайно важная (системообразующая, экосистемная) особенность с момента возникновения жизни. Многие группы прокариот используют H_2 в качестве донора электрона и источника энергии и фактически конкурируют за доступ к водороду: хемолитоавтотрофы, хемолитогетеротрофы, фотолитоавтотрофы и фотолитогетеротрофы. Водородный метаболизм доминирует среди микроорганизмов, населяющих среду гидротермальных систем и глубоких водоносных горизонтов. Некоторые реакции обмена, осуществляемые хемоавтотрофными термофильными археями (например, реакция $FeS + H_2S \rightarrow FeS_2 + H_2 + \text{свободная энергия}$), рассматриваются как прототип или аналог первых шагов к становлению хемиосмотического потенциала и синтеза АТФ. Ряд прокариот, в частности, сульфатредукторы, пурпурные несерные бактерии, метаногены, живущие во внутриклеточном симбиозе с эвкарриотами, служат метаболическим резервуаром для стока H_2 (*Fenchel et al.*, 1998).

Способности молекулярного водорода служить восстановительным фактором, быть источником энергии и формировать протонные градиенты как средство временного сохранения энергии показывают, что доступность водорода на ранней Земле была ключевым фактором не только древнейших типов метаболизма (*Hoehler*, 2004), но и происхождения жизни (*Fedonkin*, 2007, 2008). В системе рассуждений о первичной роли водорода в энергетике древнейших биологических систем нам представляются важными следующие обстоятельства:

- 1) высокая диффузионная подвижность водорода, его способность проникать в молекулярном и ионном виде через металлы, стекло и другие твердые вещества;
- 2) низкая энергия активации H_2 ;
- 3) формирование протонов и электронов при контакте молекулярного водорода с поверхностью железа;
- 4) прямое использование протонов протонным насосом АТФ-азы для синтеза АТФ;
- 5) широчайшее использование протонов и электронов во множестве биохимических реакций клетки.

Биохимические реакции живой клетки по большей степени являются электрохимическими, и про-

кариоты демонстрируют в этом отношении выдающиеся способности. Они как бы встраивают свои метаболические системы в электрохимические градиенты среды. Высокая зависимость микроорганизмов от электрохимических реакций может указывать на характеристики среды происхождения жизни на ранней Земле (*Lane*, 2006). Фундаментальные различия физиологии прокариот и эвкарриот, прежде всего в отношении энергетики метаболизма, можно интерпретировать в пользу гипотез о хемоавтотрофном происхождении жизни (*Martin, Russell*, 2003). Фотосинтез, включая более простые формы аноксигенно фотосинтеза, сформировался позже.

Огромная часть метаболических реакций ныне живущих прокариот привлекает молекулярный водород или простые летучие соединения водорода в качестве источника энергии. Виды метаболизма метаногенов (H_2/CO_2) или других прокариот (H_2/SO_2), широко распространенные в микробных сообществах гидротермальных систем океанского дна (*Staley*, 2006), могут указывать на то, что становление жизни на ранней Земле было связано с реакциями молекулярного водорода с такими окислителями, как двуокись углерода или двуокись серы. Но есть ли надежные основания предполагать высокое содержание водорода в атмосфере ранней Земли?

6. Абиогенные источники водорода на Земле

Хондритовые гипотезы формирования Земли предполагают, что ранние вулканические газы были обогащены метаном и молекулярным водородом (*Javoy*, 1995). Эти предположения подтверждаются данными лабораторных экспериментов. Хондритовые метеориты при высокой температуре и высоком давлении испускают преимущественно H_2 , CH_4 и NH_3 , что указывает на вероятность высокого содержания именно этих газов в ранней атмосфере Земли (*Schaefer, Fegley*, 2006). Независимые исследования первых стадий формирования металлического ядра нашей планеты (*Kadik, Litvin*, 2007) показывают, что этот процесс протекал в восстановительных условиях, обусловленных природой первичного земного материала, и сопровождался эмиссией CH_4 , H_2 , NH_3 и, в меньшей степени, H_2O в атмосферу. Принимая во внимание современные представления о высокой скорости формирования металлического ядра Земли – 95 % его массы сформировалось в течение первых 100 млн лет после аккреции нашей планеты (*Galimov*, 2005), можно предположить, что эмиссия водорода и его простых летучих соединений была чрезвычайно высокой на самых ранних этапах геологической истории.

Некоторые модели древней атмосферы Земли (до появления жизни) показывают вероятность высокой концентрации H_2 , превышающей на 3–4 порядка его

концентрацию в современной атмосфере (Hoehler, 2004, 2005). Несмотря на быструю потерю этого легкого газа, водород мог составлять до 30 % древней атмосферы (Tian et al., 2005). Точные оценки концентрации H_2 в древнейшей атмосфере Земли затруднительны, но в аспекте рассуждений о роли водорода в происхождении и ранней эволюции жизни более важной представляется вероятность его высокой концентрации в составе газов, растворенных во флюидах земной коры, гидротермальных, поровых и грунтовых водах ранней Земли ввиду низкой скорости миграции и ограниченного выхода во внешнюю среду.

В качестве источников абиогенного водорода указываются:

- 1) реакции между растворенными газами в системе C-H-O-S в магматических расплавах, особенно в основных и ультраосновных магмах;
- 2) диссоциация метана CH_4 на углерод (графит) и молекулярный водород H_2 при температуре $> 600^\circ C$;
- 3) реакция между CO_2 , H_2O и CH_4 при повышенной температуре пара;
- 4) радиолиз воды под воздействием энергии распада радиоактивных изотопов урана, тория, их дочерних элементов и короткоживущих изотопов калия, железа и др.;
- 5) катализ ряда силикатов при высоком давлении в присутствии воды;
- 6) гидролиз железистых минералов мафических и ультрамафических пород;
- 7) дегазация верхней мантии, которая освобождала нейтральные или слабо кислотные флюиды, насыщенные H_2 , CH_4 , H_2S и CO_2 ;
- 8) фотолиз – диссоциация молекул воды под воздействием энергии излучения ультрафиолетового диапазона;
- 9) бомбардировка альфа-частицами газообразных углеводородов в недрах Земли (Apps, van de Kamp, 1993; Morita, 2000; Fedonkin, 2007).

Известный факт, что никель в твердой фазе и в расплаве способен поглощать большие количества водорода (до 17 объемов), образуя твердый раствор, также может иметь отношение к рассматриваемой здесь проблеме.

На ранней Земле все перечисленные абиогенные источники водорода были гораздо более мощными, чем ныне, прежде всего по причине высокой интенсивности теплового потока. Водородная составляющая вулканических эмиссий была очень высокой, пока мантия оставалась восстановленной, и снизилась после достижения мантией окисленного состояния около 3,9 млрд лет назад почти до современного уровня (Hoehler, 2005). Преимущественно ультрамафический характер древней недифференцированной коры делал серпентинизацию одним из главных источников водорода. В современной биосфере серпентинизация изверженных пород, протекающая при тем-

пературе $90\text{--}400^\circ C$ и высоком значении pH, остается важнейшим источником H_2 . Этот широко распространенный процесс преобразования вулканитов, идущий с образованием магнетита, гидроокислов и серпентиновых минералов, высвобождает молекулярный водород, который служит энергетическим субстратом жизни для разнообразных хемосинтезирующих организмов (Schulte et al., 2006). Высокотемпературные магматические очаги при низком pH также вносят существенный вклад в водородный бюджет современных экосистем.

Несмотря на обилие генерируемого водорода, его содержание в большинстве сред весьма низкое, что объясняется не столько его легкой диффузией, сколько активным поглощением прокариотами. Присутствие метана в среде обычно является результатом водородного метаболизма. Особенно активно поглощают водород хемолитоавтотрофные гипертермофилы, живущие за счет энергии следующих реакций: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$; $H_2 + NO_3^- \rightarrow NO_2^- + H_2O$; $H_2 + S^0 \rightarrow H_2S$; $4H_2 + SO_4^{2-} \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$; $4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ (Stetter, 1996). Широчайшее распространение водородного метаболизма среди прокариот, представляющих нижние (наиболее древние) ветви молекулярного древа жизни (рис. 1), предполагает, что водород как источник энергии использовался очень рано в истории живого. Абиотические источники водорода на древней Земле были мощнее, чем ныне, реактивный резервуар атмосферы для стока H_2 был слабее.

Снижение активности указанных выше источников водорода и оксигенизация биосферы уменьшали доступность H_2 для биологических процессов, и этот фактор сыграл важную роль в ранней эволюции прокариот и низших эукариот. Возможно, конкуренция за доступ к водороду способствовала вовлечению его простых летучих соединений в обменные процессы. Историческую последовательность и степень использования в качестве источника водорода таких молекул, как H_2S , CH_4 , NH_3 и, наконец, H_2O (в окисленном фотосинтезе) в ранней эволюции метаболизма еще предстоит реконструировать методами палеобиогеохимии и, возможно, молекулярной филогенетики. Но уже сейчас можно предположить, что эта историческая последовательность коррелируется с размером энергетических затрат на разрыв химических связей указанных соединений водорода в условиях ранней Земли. Если это предположение справедливо, то мы могли бы реконструировать эволюцию водородного метаболизма следующим образом: метаногенез, анаэробное окисление метана, анаэробное окисление аммиака, окисленный фотосинтез (Fendonkin, 2008). В свете этой гипотезы можно рассматривать исторические изменения химического состава атмосферы как результат накопления побочных продуктов водородного обмена клетки в ходе его длительной эволюции, включая высокое содержание в современной атмосфере не только кислорода, но

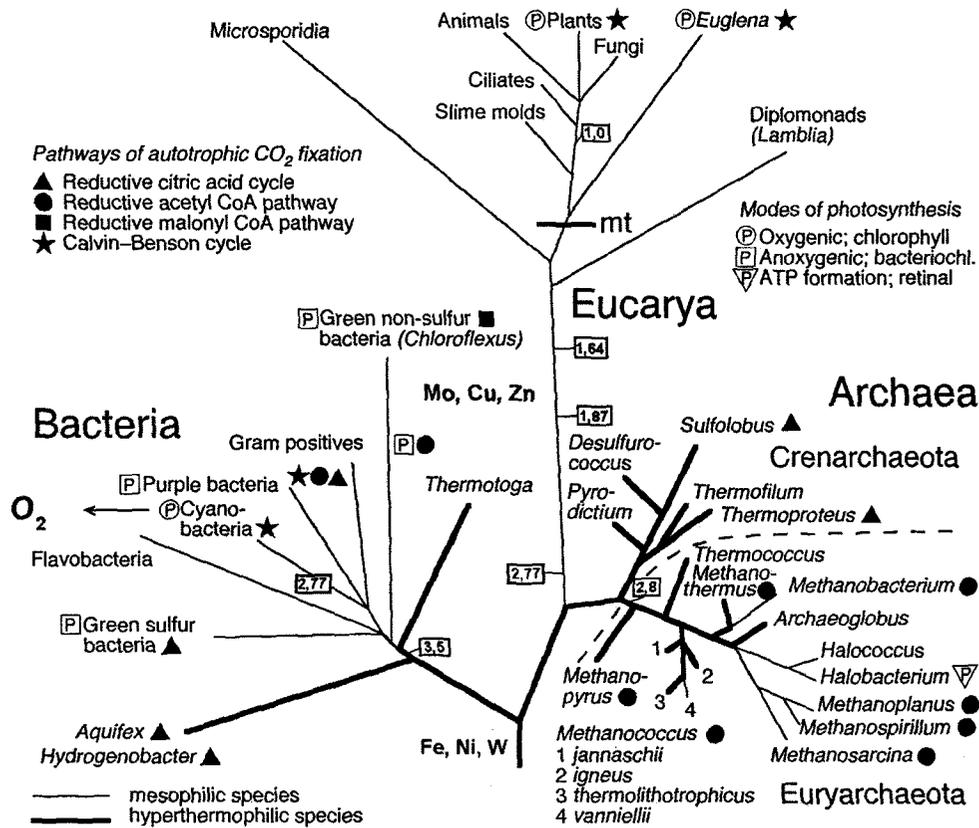


Рис. 1. Универсальное филогенетическое древо, показывающее разделение ныне живущих организмов на три домена – бактерии, археи и эвкариоты (Woese et al., 1990; Stetter, 1994) и распределение автотрофных способов питания в мире живого (Kandler, 1994) с дополнениями. Порядок ветвления и длина ветвей основаны на данных сравнительного анализа последовательностей 16S/18S рибосомальных РНК. Длина ветвей соответствует степени генетических различий. Базальное положение гипертермофильных прокариот (ветви архей и в меньшей степени бактерий, выделенные жирной линией) предполагает их очень раннее происхождение в среде, богатой ионами железа, никеля и вольфрама, которые играют ключевую роль в составе ферментов этих прокариот. Симптоматично большое количество метаногенов среди архей. Цианобактерии, осуществляющие оксигенный фотосинтез, занимают терминальное положение в домене Eubacteria, что свидетельствует об их позднем происхождении. Химические символы указывают активное вовлечение соответствующих металлов в качестве активаторов ферментов, а числа в прямоугольниках – минимальный возраст (млрд лет) соответствующих ветвей на основе данных биогеохимии и палеонтологии (Fedonkin, 2008)

и азота. Таким образом, водород был и остается важнейшим участником геохимических и биогеохимических процессов – от добиотических периодов до наших дней.

7. Катализаторы водородного метаболизма

Предположение о том, что молекулярный водород мог быть первичным источником энергии для древнейших живых систем, направляет наше внимание на механизмы водородного метаболизма в современной биоте. Биохимические реакции с участием водорода в качестве субстрата или продукта этих реакций катализируются гидрогеназами, среди которых преобладают металлопротеины. По характеру участия металлов в активном центре белковых молекул гидрогеназы подразделяются на три типа: со-

держащие никель и железо, содержащие только железо и не содержащие металлов (Ermler et al., 1998). Активные центры ферментов, включающие ионы металлов, обычно крайне избирательны и очень консервативны в биохимическом аспекте. Гидрогеназы катализируют простейшую из химических реакций – обратимое восстановление водорода из протонов и электронов ($2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$).

Структура гидрогеназ, способы и условия их функционирования, а также распределение этих ферментов в мире живого могут быть предметом геосторической интерпретации и пролить свет на ранние стадии становления жизни. Подавляющее большинство известных гидрогеназ обнаружено у архей и бактерий, и очень немного – у эвкариот (Vignais et al., 2001). Этот факт может свидетельствовать о древности указанной группы ферментов. Интересно, что Ni-Fe-гидрогеназы (за редчайшим исключением) характерны только для архей и бактерий, а Fe-гидро-

геназы известны только среди бактерий и эвкариот. Означает ли это, что Ni-Fe-гидрогеназы – самые древние ферменты, биохимические реликты наиболее ранних (хадейских) периодов геологической истории и биологической эволюции? Указанные особенности таксономического распределения гидрогеназ, а также факт, что большая их часть содержит железо и никель, допускают предположение о том, что эти металлы были в избытке на ранней Земле и именно они играли основную каталитическую роль в добиологической фазе становления живых систем и ранней эволюции жизни. Привлекательность моделей происхождения жизни в среде океанических гидротерм заключается в том, что эта среда богата ионами тяжелых металлов, которые играют важнейшую роль в ферментативных системах клетки. Доступность этих металлов была связана не только с особенностями древнего вулканизма, но и с восстановительной средой, в которой эти металлы были подвижными. Следует заметить, что ионы тяжелых металлов в составе активных центров ферментов являются не только главным фактором каталитической активности, но и фактором структурной целостности и стабильности молекул этих белков – немаловажное свойство, особенно в условиях ранней Земли.

Общие структурные особенности трех основных групп гидрогеназ (Fe-Ni- и Fe-Fe-ферменты и небольшая группа «безметалльных» гидрогеназ) могут указывать на общность происхождения и на эволюцию ферментов в той же исторической последовательности – от содержащих никель и железо гидрогеназ к ферментам, содержащим только железо, и, наконец, к ферментам, не содержащим металл в их активном центре. Исторически утеря ионов железа и никеля из активного центра некоторых гидрогеназ может быть связана с уменьшением доступности этих металлов в среде обитания. Не исключена и возможность замены ионов тяжелых металлов на ионы более легких металлов, которые находятся в легко диссоциирующей связи с белковой частью фермента и потому теряются или не всегда распознаются в ходе анализа структуры молекул белка (*Штрауб*, 1965).

Интересен с геонисторической точки зрения и пример дегидрогеназ, которые осуществляют обратимые реакции (окись углерода и вода ↔ углекислый газ и водород). Эти дегидрогеназы подразделяются на две группы: содержащие никель ферменты, которые обнаружены пока только у анаэробных бактерий и архей, и содержащие молибден ферменты, характерные только для аэробных бактерий (*Ragsdale, Kumar*, 1996). Приуроченность никеля и молибдена к ферментам соответственно анаэробных и аэробных прокариот может отражать последовательности формирования этих групп в связи с изменениями геохимических характеристик ранней биосферы, в частности с уменьшением доступности Ni и увеличением доступности Mo в условиях возрастающей оксигенизации местообитаний. Надо заметить, что катали-

тическая роль некоторых металлов качественно менялась во времени. Ныне молибден в составе ферментов катализирует биохимические реакции с N_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} и альдегидами, но три последних типа соединений, по-видимому, стали более доступными лишь по мере оксигенизации биосферы.

Ведущая роль никеля и железа в катализе биохимических реакций с участием водорода может указывать на то, что эти металлы были не только подвижны, но и обильны в среде становления жизни на ранней Земле. Первичными источниками этих металлов были космос – от аккреции планеты до эпизодов интенсивных метеоритных бомбардировок (напомним, что железные метеориты нередко содержат 5–20 % никеля) – и, конечно, древний вулканизм. По данным А. П. Виноградова (1962) некоторые металлы демонстрируют стабильное уменьшение их концентрации в ряду горных пород от ультраосновных и основных вулканитов до гранитов. Отношение крайних значений концентрации некоторых металлов выглядят следующим образом: Fe 98500/27000; Ni 2000/8; Co 200/5; Cr 2000/25; Mg 259000/5600. Эти данные показывают роль древнего вулканизма в качестве источника важнейших металлов в древней биосфере. Именно эти металлы могли играть каталитическую роль в добиологической фазе становления водородного метаболизма и запустили механизм функционирования жизни на ранней Земле.

8. Металлы – активаторы биокатализа в древней и современной биосфере

Из элементов переходной группы железо было наиболее доступным металлом для биохимических реакций на ранней Земле. Именно этим объясняется почти универсальная роль железа в биохимии клетки всех доменов живого. Fe-S-протеины присутствуют во всех организмах и осуществляют самые разнообразные функции, например перенос электрона, катализ, поддержку структурной целостности молекул белка, биосенсорные функции в отношении окислительного стресса, регуляция генов в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала в клетках прокариот и, вероятно, эвкариот, транспорт кислорода, фотосинтез и фиксация азота (см. *Rouault, Klausner*, 1996; *Zheng, Storz*, 2000).

Широчайшее распространение Fe_nS_n кластеров в молекулярных структурах живого возвращает нас к идее гидротермального происхождения жизни (*Russell, Hall*, 2002; *Russel*, 2006, 2007). Геохимические особенности восстановительной среды океанических гидротерм, насыщенной сероводородом и железом, весьма напоминают некоторые типы анаэробной биохимии, и это сходство не случайно – подобная среда формировала энергетическую основу жизни, эффективную и поныне (*Frausto da Silva, Williams*, 1997).

Высказываются предположения о том, что $[\text{FeS}]_4$ центры (кубаны) в составе ферредоксинов (молекулы этих белков ответственны за перенос электронов через мембрану или к месту биосинтеза в живой клетке) ведут свое начало от первичных структур, осуществлявших поток электронов на доорганической фазе становления жизни, например на стадии формирования минеральных корочек пирита или грегита в условиях гидротерм и горячих высачиваний (сипов) на дне первичного океана ранней Земли. Интересно, что на протяжении всей истории жизни сохранилась не только базовая функция, но и место функционирования ферредоксина – клеточная мембрана и хемоосмотический аппарат. Заслуживает внимания сходство состава и структуры грегита (Fe_3NiS_8) и активного центра (Fe_4NiS_5) фермента, восстанавливающего CO_2 до CO и далее катализирующего ацетат (Dobbeck et al., 2001; Russell, 2006).

Сложные Fe-S-кластеры формируют активные центры ферментов, которые катализируют окислительно-восстановительные реакции с водородом, окисью углерода и азотом. Учитывая широчайшее распространение Fe-S-кластеров в мире живого, допустимо предположение об их чрезвычайной древности, о важной роли железа в процессе происхождения жизни, а также и о том, что H_2 , N_2 и CO составляли существенную долю ранней атмосферы Земли. Многоядерные комбинации атомов железа и серы в составе ферментов – кластеры $[2\text{Fe-2S}]$, $[3\text{Fe-4S}]$ и $[4\text{Fe-4S}]$ – в структурном и функциональном отношении являются наиболее универсальными кофакторами, которые присущи всем живым организмам, включая архей, бактерий и эукариот. В отличие от кластеров $[2\text{Fe-2S}]$ и $[3\text{Fe-4S}]$, участвующих в катализе реакций с переносом одного электрона, кластеры $[4\text{Fe-4S}]$ характеризует более обширный набор биохимических реакций (Fontecave, 2006). Это различие допускает геосторическую интерпретацию, в частности предположение о более позднем появлении $[4\text{Fe-4S}]$ кластеров.

Показателен в историческом отношении и пример гемопротеидов. Эти сложные белки (гемоглобины, миоглобин, цитохромы, каталаза, преоксидаза и др.) содержат в качестве небелкового компонента гем – комплексное соединение порфирина с двухвалентным железом. В гемоглобинах и миоглобине гем обратимо связывает молекулярный кислород. Эти и другие гемопротеиды не переносят H_2S , HCN и CO – т. е. соединения, представляющие катархейскую среду и физиологию, что допускает предположение об относительно позднем становлении биохимии гемопротеидов по мере оксигенизации биосферы. Многим прокариотам для биосинтеза требуются микромолярные концентрации Fe, недоступные в нейтральной и азрированной среде современного океана, поэтому для дополнительного извлечения железа используются сложные системы сидерофоров. Главенство железа в процессах жизнедеятельности может объясняться не

только его химическими свойствами, но, прежде всего, – его высоким содержанием в земной коре (первое место среди металлов переходной группы), его подвижностью и доступностью в ранней истории биосферы. Весьма существенна роль и других металлов в биологическом катализе (Williams, Frausto da Silva, 1997, 1999, 2002). В течение последнего десятилетия наблюдается быстрый рост числа работ по расшифровке молекулярной структуры ферментов, содержащих переходные металлы, в особенности ванадий, молибден, вольфрам, марганец, кобальт, никель и медь.

Вольфрам играет важную роль в биохимии архей и некоторых бактерий. Большинство W-ферментов обнаружено у строгих анаэробов (термофилы и гипертермофилы). W-протеины катализируют реакции очень низкого потенциала (< -420 мВ). Концентрация W в азрированной морской воде крайне мала (1 пМ), но в океанических гидротермах достигает более 50 нМ в виду высокой растворимости WS_2 . Археобактерии-гипертермофилы, населяющие гидротермальные источники океанских глубин в условиях высокой температуры и большого давления, активно используют вольфрам в своих ферментативных системах. Горячие сульфидные воды богаты вольфрамом в доступной растворимой форме, но обеднены молибденом, который выпадает в осадок, соединяясь с сульфидом. По мере удаления от сульфидных гидротерм быстро возрастает концентрация растворенного кислорода и ситуация с указанными металлами меняется на противоположную: молибден становится растворимым и доступным для биохимических процессов, а вольфрам – недоступным. Этот пример распределения металлоферментов в диапазоне градиента концентрации растворенного кислорода допускает предположение о том, что организмы, использующие вольфрам в своих ферментативных системах, появились на Земле раньше, чем организмы, использующие молибден. Высокое содержание W в архейских коматиитах позволяет думать о том, что на ранней Земле вольфрам играл более важную биологическую роль, чем ныне. Примеры W-протеинов: формиат-дегидрогеназа, формилметануфуран-дегидрогеназа, ацетилен-гидратаза и альдегид-оксиредуктаза.

Ванадий в богатой кислородом воде образует оксианион VO_4^{2-} и оксикатионы VO^{2+} и VO_2^+ . В восстановительной среде, богатой серой, ванадий формирует анионы (VS_4^{3-}) и катионы (VS^{2+} и VSSH^+). В этом отношении ванадий схож с молибденом, но в восстановительных условиях древней биосферы ванадий, как и железо, мог играть более значительную роль в качестве биокатализатора, чем молибден, поскольку сульфиды ванадия и железа имели более высокую растворимость, чем сульфид молибдена. Пример V-ферментов: бром- и йодопероксидазы, нитрогеназы.

Никель в составе ферментов катализирует реакции с водородом, азотом, окисью углерода и углекис-

лым газом, которые составляли значительную часть ранней атмосферы Земли. Высокое содержание Ni в железных метеоритах указывает на первичные условия становления жизни и на древность Ni-ферментов. Эволюционная судьба никеля, по-видимому, сопряжена с железом (Fe и Ni нередко вместе формируют активный центр ряда ферментов). Ni обнаружен у архей, бактерий, грибов и высших растений. Примеры Ni-протеинов: гидрогеназы (Ni-тетрапиррол или фактор F430) у метаногенных бактерий, супероксиддисмутаза, СО-дегидрогеназа, метил-S-коэнзим-M-редуктаза, ацетил-коэнзим-A-синтаза, уреазы и др. Большой размер молекул таких мультимерных протеинов, как гидрогеназа и уреазы, вероятно, отражает необходимость защиты архаичного активного центра фермента от окисления.

Марганец входит в состав супероксиддисмутаза бактерий и митохондрий, фотосистемы 2 цианобактерий и растений, функционирует как кофактор в ряде ферментов (АТФ-аза, киназа и др.). Биологическая доступность Mn снижалась по мере роста концентрации кислорода в океане в виду того, что MnO_2 практически не растворим в воде.

Молибден в современном океане более доступен для биологических процессов, чем вольфрам или ванадий ввиду большей растворимости MoO_4^{2-} в сравнении с WO_4^{2-} или VO_4^{2-} . Концентрация Mo/W в океане – Mo: 110 нм, W: 1 пм, по другим данным Mo: 8,8–13,5 микрограмм/кг, W: 0,0002 микрограмм/кг. При сходстве химических свойств Mo и W – биологические антагонисты. В современной биосфере молибден широко вовлечен в биокатализ как активатор ферментов клетки. Этот металл входит в состав Fe-Mo-кофактора азотфиксирующих ферментов, позволяющих усваивать азот не только из нитратов, но прямо из атмосферы в виде молекулярного азота. Молибден ассоциируется также с полимеризацией ряда белков, с переработкой соединений серы и углерода, а также с транспортом кислорода у животных. Уменьшение значения металлов в ряду $Mo > V > Fe$ в составе активных центров нитрогеназ может указывать на позднее появление молибдена в качестве основного микроэлемента в океане. Не исключено, что эвкарриотизация клетки отчасти определялась возможностью переключения физиологии клетки с вольфрама на молибден.

Цинк – наиболее характерный металл-катализатор в цитоплазме клетки (в то время как железо больше концентрируется в мембранах, марганец – в некоторых органеллах и пузырьках, медь – вне цитоплазмы и вне клетки). Цинк открыт в составе более чем 300 ферментов всех классов, включая такие важные белки, как РНК- и ДНК-полимеразы.

Медь широко распространена в составе ферментов, отвечающих за передачу электронов от субстрата к кислороду и денитрификацию. Ввиду чрезвычайно низкой растворимости сульфида меди этот металл был недоступен для биохимических процессов в древней

биосфере. В эволюции аэробного метаболизма эвкарриот Cu сыграла важную роль: по мере оксигенизации биосферы Fe-Mn-супероксиддисмутаза (SOD), характерные для прокариот, сменялись Cu-Zn-SOD у эвкарриотных организмов.

Таким образом, металлы переходной группы играют важнейшую роль в биокатализе. Многие металлопротеины теряют или резко снижают свои каталитические способности после удаления ионов металлов из их активного центра. По нашему мнению, эти факты свидетельствуют об изначальной, первичной роли металлов в происхождении биокатализа. В этом отношении плодотворным может быть анализ таксономического распределения металлов в составе ферментов, например вольфрама, который пока обнаружен лишь в составе ферментов прокариот. Среди них облигатно зависимы от вольфрама только археобактерии-гипертермофилы (*Kletzin, Adams, 1996*). Если принимать во внимание самое низкое положение архей-гипертермофилов на древе жизни (см. рис. 1), реконструированном по данным сравнительной геномики (*Stetter, 1994*), то факт их крайней зависимости от вольфрама может указывать на среду происхождения жизни, богатую ионами этого металла, и на очень древнее происхождение W-ферментов. Присутствие таких металлов, как Ni и W, в составе ферментов может рассматриваться в качестве физиологического реликта очень ранней биосферы, когда концентрация этих металлов в среде была многократно выше, чем ныне. Весьма вероятно, эти и другие тяжелые металлы наряду с железом были вовлечены в самые ранние этапы становления живых систем в качестве катализаторов биохимических реакций и в качестве источника свободных электронов. Во многом благодаря этим неорганическим катализаторам жизнь выделилась из минерального царства сначала динамически, а потом и структурно. В этой связи может найти историческое объяснение толерантность ряда прокариотных групп к высокой концентрации тяжелых металлов. Синтез данных геохимии внешних геосфер раннего архея и данных биохимии и экологии ныне живущих прокариот может оказаться весьма плодотворным для реконструкции процессов становления и ранней эволюции метаболизма.

9. Изменение биодоступности металлов в геисторической перспективе

В восстановительной и бескислородной среде гидросферы ранней Земли более 4–5 млрд лет назад многие металлы (хотя и не все из группы существенных для жизни) были высокоподвижными и доступными для биохимических реакций. Древний океан был насыщен такими ионами, как Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{6+} , V^{4+} , W^{6+} и др. (*Frausto da Silva, Williams, 1997*). Именно

эти металлы составляли первичный каталитический арсенал живого. Однако химические и физические параметры биосферы необратимо удалялись от начальных условий, что влияло на обилие, подвижность и биодоступность металлов в биосфере. С учетом таких факторов, как растворимость соединений ряда металлов и окислительно-восстановительный потенциал среды, предполагается, что в течение геологической истории доступность металлов не должна была меняться радикально для натрия, калия, магния, кальция, ванадия и молибдена, доступность железа, никеля и кобальта уменьшалась, а доступность цинка, кадмия и меди возрастала по мере оксигенизации атмосферы (Williams, Frausto da Silva, 1997). Однако есть основания допускать, что исторический процесс изменения доступности металлов протекал под воздействием гораздо большего набора факторов, в том числе и тех, что оказывали свое влияние задолго до начала оксигенизации атмосферы. Среди этих факторов были: гравитационная миграция тяжелых элементов к центру планеты и формирование ядра, уменьшение притока металлов из космоса в связи с убыванием интенсивности метеоритного транспорта, постепенный спад вулканической активности, изменение химического состава изверженных пород во времени, снижение роли химического выветривания, рост континентов как минеральных резервуаров долговременной изоляции металлов и выведения их из биотического круговорота, изменение состава объектов эрозии и выветривания, снижение средней глобальной температуры биосферы и, наконец, возрастающая роль биоты в мобилизации, транспорте и изоляции металлов (Федонкин, 2003, 2004). Рассмотрим влияние этих факторов подробнее.

Уже в самой ранней истории Земли несколько необратимых трендов довольно быстро привели к геохимическому обеднению гидросферы. Большая часть тяжелых металлов была перемещена гравитационным путем к центру планеты на самых ранних стадиях ее формирования (период, известный под названием «железной катастрофы»). Новейшие модели, подтвержденные данными Hf-W-изотопной хронометрии, описывают формирование основной массы ядра в течение первых десятков (до сотни) миллионов лет после аккреции планеты (Галимов, 1998; Galimov, 2005; Yin et al., 2002; Kleine et al., 2002). Эти модели допускают предположение о том, что магнитное поле Земли сформировалось очень рано и защищало первые формы жизни от космических излучений.

Убывание радиогенного тепла и затухающей вулканической активности снижали объем химических элементов, поступающих в биосферу. За последние три миллиарда лет интенсивность эндогенного теплового потока сократилась в пять раз (Добрецов, Коваленко, 1995). В этом же направлении действовало уменьшение вклада удаляющейся Луны в меха-

нический разогрев недр (Сорохтин, Ушаков, 2002), хотя есть и сторонники почти постоянной лунной орбиты (Williams, 2000). Изменялся характер тектономагматических процессов, особенно заметно около 2 млрд лет назад (Bogatikov et al., 2000). В геохимическом балансе океана снижалась доля вещества, поступающего из мантийных источников, и повышался вклад материала с континентов (Семихатов и др., 2002).

Вопреки низкой светимости Солнца в раннем архее – на 30 % ниже современной – биосфера была горячей благодаря высокому парниковому эффекту плотной атмосферы, существенными компонентами которой были углекислый газ и более мощные парниковые газы, например водяной пар или метан, действие которого в десятки раз превосходит такую CO_2 (Sagan, Chyba, 1997; Pavlov et al., 2000). Снижение концентрации парниковых газов в атмосфере ранней Земли в значительной степени было связано с активностью биоты – прямой (например, поглощение углекислого газа и захоронение биогенного углерода в осадке) и косвенной (в частности, окисление метана биогенным кислородом). Остывание биосферы было отчасти результатом биотических процессов, которые могли быть эффективными лишь при условии расширения площади мелководных местобитаний на стабильных кратонах. Чтобы оценить важность мелководных обитаний, вспомним, что более 83 % общей биомассы бентоса современного океана сосредоточено на площади, составляющей менее 8 % поверхности дна, т. е. на шельфе (Леонтьев, 1982). Максимум роста площади континентов (около 60 %) пришелся на интервал 2,7–2,3 млрд лет назад (Lowe, 1994), хотя новейшие исследования могут отодвинуть этот процесс в еще более далекое прошлое (Wilde et al., 2001). Континенты стали ловушкой для огромной массы углерода в составе рассеянного органического вещества, углеводородов, углеродистых и карбонатных пород. Но не только углерод выводился из активного круговорота в биосфере.

Свидетельством выведения огромных масс металлов из биогеохимического круговорота являются крупнейшие залежи руд осадочного происхождения, включая «вымершие» типы отложений, типичные только для докембрия, например, ураноносные и золотоносные конгломераты и сланцы, слоистые железные руды (в том числе джеспилиты), медистые песчаники, свинцово-цинковые минерализации в сланцах и карбонатах, осадочные марганцевые руды и обильные фосфориты (Lambert et al., 1992). Нередкая ассоциация осадочных руд с углеродистыми отложениями, характерными биоминералами и микрофоссилиями указывает на существенную роль биоты и биогенного органического вещества в формировании рудных залежей. Необратимые изменения в химическом составе вод океана отражаются в уменьшении Mg/Ca соотношения в составе карбонатных пород позднего протерозоя – раннего фанерозоя, что, по-видимому, связано с возрастающей ролью эвака-

риотной части биоты в накоплении карбонатов, особенно CaCO_3 , большая часть которого (96 %) ныне осаждается из фотической зоны эвкариотным планктоном (*Westbroek, 1991*). Еще более яркий пример являет история кремнезема в биосфере. Докембрийский океан был насыщен кремнеземом, интенсивное осаждение которого шло абиогенным путем на обширных пространствах (*Maliva et al., 2005*). С появлением организмов, использующих кремнезем в качестве скелетообразующего материала (а это, в основном, эвкариотные группы – радиолярии, силикофлагелляты, диатомовые водоросли, губки), осаждение кремнезема практически полностью контролируется биотой, а современный океан превращен в «кремневый вакуум». Захват кремнезема фитопланктоном и зоопланктоном в современном океане составляет около 46 млрд тонн в год, что в 100 раз выше его поставки с суши (*Лисицын, 1983*). Эти и другие факты свидетельствуют о масштабности изменения химического состава океана со времен ранней Земли. Эти радикальные изменения не могли не сказаться на эволюции живого, прежде всего в отношении метаболизма. В этих изменениях совершенно особое значение имело выведение из активного круговорота и снижение доступности тех металлов, которые входят в состав самых древних ферментов.

Низкая активность редуцентов отмершего органического вещества (*Fedonkin, 1996*) и аноксия глубинных вод и осадка океана вплоть до конца протерозоя (*Anbar, Knoll, 2002*) способствовали выведению углерода из глобального биогеохимического цикла и увеличению концентрации свободного кислорода в атмосфере. Остывание биосферы, отмеченное редкими оледенениями в конце архея (около 2,9 млрд лет назад) и в раннем протерозое (2,2 млрд лет назад) и более частыми и обширными оледенениями в конце протерозоя (после 750 млн лет назад) и в фанерозое (*Чумаков, 2001*), способствовало более высокой концентрации растворенного кислорода в воде (включая глубокие зоны океана, благодаря нисходящим течениям от оледенных полярных зон). Снижение температуры вод океана в архее и протерозое действовало в том же направлении, что и химическое обеднение среды, вызванное ее оксигенизацией. Скорости химических (и биохимических) реакций существенно зависят от температуры и могут снижаться в 3–4 раза на каждые 10°C понижения температуры среды. Температура среды обитания является важным фактором доступности химических элементов для процессов жизнедеятельности по ряду причин: наряду с другими факторами она определяет растворимость твердых минералов и газов, скорость химических и биохимических реакций, в том числе эффективность работы ферментов, что в свою очередь влияет на распределение жизни вдоль температурного градиента (*Schwartzman, 1999; Rothschild, Mancinelli, 2001*). Понижение температуры вод океана на протяжении архея и особенно раннего про-

терозоя должно было бы уменьшать доступность некоторых переходных металлов ввиду возрастающей растворимости кислорода.

Доступность некоторых металлов переходной группы в биосфере постепенно уменьшалась до низкого уровня, который оправдывает термин «микроэлементы». Главным резервуаром этих элементов становилась сама биота, живые системы, сохраняющие в биохимии клетки реликты геохимии первичной биосферы. Этими реликтами прежде всего являются таксономически универсальные, широко распространенные типы метаболических реакций. Изначальный образ жизни в химически богатой среде оставался лишь в пределах глубоководных океанских гидротерм, значение которых непрерывно сокращалось. И даже в пределах этих архаичных биотопов происходили неизбежные изменения, связанные, например, со сменой состояния мантии от химически восстановленной до более окисленной. Восстановленное состояние мантии могло существовать на протяжении первой половины геологической истории, и переход к окисленному состоянию мантии оказал соответствующее влияние на химизм магматических явлений и гидротерм. Время этих изменений определяется в рамках геохимических и геодинамических моделей (*Galimov, 2005*), которые предостерегают нас от прямых аналогий между современными океаническими гидротермами и параметрами древнейших гидротерм, которые, возможно, определяли условия происхождения жизни.

Еще одним фактором, снижающим доступность некоторых металлов в докембрийском океане, было уменьшение концентрации углекислого газа и других вулканических газов в древней атмосфере, что уменьшало агрессивность метеорных вод и их эффективность в качестве агента выветривания. Не менее важен и фактор смены во времени химического состава вулканических излияний, например заметное увеличение объема кислых пород к концу архея – начала протерозоя (*Тейлор, Мак-Леннан, 1988*). Менялись во времени и объекты выветривания – от ультраосновных к кислым вулканическим породам и далее к осадочным толщам, т. е. от выветривания обогащенных тяжелыми металлами пород к бедным, что уменьшало вынос этих важнейших микроэлементов в океан. Следует упомянуть процессы, частично компенсирующие геохимическое обеднение биосферы: рост гипсометрического контраста континентов, который способствовал более высокой скорости эрозии горных пород; увеличение роли биологического выветривания; «вентиляция» придонных вод Мирового океана в течение ледниковых периодов; ускорение биотического круговорота химических элементов в океане, связанное с диверсификацией животных. На ранней Земле эти процессы были менее эффективны, чем в фанерозое, – об этом свидетельствуют, в частности, длительные периоды тектонической пассивности и теплого климата в протерозое, не спо-

собствовавшие обогащению фотической зоны океана биофильными элементами (Brasier, Lindsay, 1998). Существенную роль в эволюции биосферы сыграло формирование наземных эвкарриотных экосистем с их замкнутыми биогеохимическими циклами.

Таким образом, обширный комплекс геологических и биотических факторов ранней истории Земли неуклонно вел к геохимическому истощению океана, особенно в отношении тех тяжелых металлов, которые были доступными на ранней Земле. Не исключено, что колонизация глубоких слоев осадочного покрова прокариотами связана с доступом к источникам вещества и энергии для архаичных форм хемосинтеза. По оценкам микробиологов, более половины биомассы современной биосферы сосредоточено в верхних частях земной коры, в так называемой подповерхностной биосфере. Следует заметить, что количественные оценки биомассы этих прокариот и их роли в глобальных геохимических циклах весьма разнятся и пока не могут быть точными – эта, самая нижняя, часть биосферы открыта совсем недавно (Pederson, 1993; Parkes et al., 1994; Summit, Baross, 2001).

Свободный кислород в атмосфере, делая одни металлы малодоступными, увеличивал растворимость соединений других металлов, например, благодаря окислению слабо растворимых сульфидов до легко растворимых сульфатов этих металлов. Некоторые элементы, в том числе биофильные металлы, стали доступными как раз благодаря кислороду. Ярким примером может служить молибден. Этот редкий и тяжелый металл входит в состав Fe-Mo-кофактора азотфиксирующих ферментов, позволяющих усваивать азот не только из нитратов, но прямо из атмосферы. Молибден ассоциируется также с полимеризацией ряда белков, с биологической переработкой соединений серы и углерода, а также с транспортом кислорода у животных (Williams, Fraústo da Silva, 2002). В бескислородной (сульфидной) среде древнего океана 4 млрд лет назад молибден был менее доступен, и его функции кофактора ферментов выполняли другие металлы, например вольфрам, ванадий или даже железо. Оксигенизация биосферы сделала эти металлы малодоступными, и их место в активном центре ферментов занял молибден. Резонность такого предположения подтверждается распределением бактерий, обладающих соответствующими металлоферментами, в пространстве геохимических градиентов близ гидротермальных источников океанских глубин. Заселенные архебактериями-гипертермофилами, эти гидротермы богаты вольфрамом, но обеднены молибденом, который выпадает в осадок в виде сульфида. По мере удаления от гидротерм, насыщенных сероводородом, молибден становится доступным в присутствии кислорода (как молибдат MoO_4^{2-}), а вольфрам становится недоступным для метаболических процессов. Соответственно, изменяется и состав микробных сообществ. Этот пример допускает предположение о том, что организмы, использующие вольфрам в своих

ферментативных системах, появились на Земле раньше, чем организмы, использующие молибден. Не исключено, что во многих филетических ветвях живого именно молибден заменил вольфрам в биологическом катализе. В свете новых данных о биохимии живых организмов и о параметрах ранней биосферы Земли историческая интерпретация распределения жизни вдоль физико-химических градиентов представляется весьма плодотворной.

По-видимому, значительная часть базовых биохимических процессов, определяющих жизнь в современной биосфере, зародилась в условиях ранней Земли в водной среде, богатой сульфидами металлов. Так, например, ферменты, включающие никель, могли сформироваться вблизи высокотемпературных коматитовых лав в местах, где мог образовываться сульфид никеля (Nisbet, 2000). Не исключено, что включение в состав ферментов меди, цинка и молибдена, которые стали играть заметную роль после железа в богатой кислородом атмосфере, также могло начаться в среде гидротерм, поскольку эти металлы характерны для гидротермальных отложений. Первый эпизод оксигенизации этих местообитаний мог быть вызван нисходящими потоками холодных и насыщенными кислородом вод уже в течение раннепротерозойских оледенений.

Замещение малодоступных металлов на доступные в составе ферментов, вероятно, было одним из основных путей ранней эволюции метаболизма (Федонкин, 2003, 2004). Активное вовлечение новых металлов в жизнедеятельность клетки было связано не только с их возросшей доступностью, но и с новыми физиологическими задачами, особенно у эвкарриотной клетки, например защита ДНК и многих внутриклеточных биохимических реакций от кислорода. Об этом говорит сохранение ионов меди, железа и марганца внутри пузырьков, органелл или внутри их мембран в живой клетке. С задачей защиты от кислорода, по-видимому, связана биохимия меди у эвкарриот, в частности, функционирование содержащих медь оксидаз вне цитоплазмы клетки.

Усложнение метаболических каскадов шло преимущественно аддитивным путем, особенно в ходе длительного процесса симбиогенетического формирования эвкарриотной клетки. Метаболические сети клетки состоят из множества небольших модулей, тесно взаимодействующих друг с другом. Эти модули объединяются в более крупные, но менее связанные структурные единицы, составляющие иерархическую структуру. Пока еще редкие попытки реконструкции исторической последовательности формирования метаболических сетей клетки методами молекулярной биологии (Ravasz, 2002) привлекательны возможностью проверки данными наук о Земле. Если справедливы наши предположения о том, что каскады обменных реакций клетки рекапитулируют последовательность некоторых геобиологических (биогеохимических) событий прошлого, то потенциальная пло-

дотворность сравнительного анализа тенденций геохимической истории докембрия и биохимической эволюции представляются очевидными.

10. Динамика оксигенизации древней биосферы

Точные представления о времени и динамике описанных выше процессов геологической истории имеют первостепенное значение для реконструкции ранней эволюции метаболизма и глобальных биогеохимических циклов. Ключевое место в ряду факторов биогеохимической эволюции занимает оксигенизация атмосферы и океана. В настоящее время развиваются две основных группы конкурирующих моделей оксигенизации древней атмосферы. Большая часть моделей предполагает весьма быстрый рост концентрации кислорода в атмосфере около 2 млрд лет назад – от $<0,1\%$ до $>15\%$ по отношению к его современному уровню (Holland, 1994; Pavlov, Kasting, 2002).

Вторая группа гипотез показывает возможность более ранней оксигенизации биосферы и постоянно высокой концентрации свободного кислорода в атмосфере в пределах 50–200 % от его настоящего уровня (Lasaga, Ohmoto, 2002; Ohmoto, 2004). Заметим, что локальные концентрации кислорода могли быть высокими весьма давно – практически с момента возникновения кислородного фотосинтеза (примером этого могут служить пузырьки чистого кислорода на поверхности цианобактериального мата).

Древнейшим свидетельством кислородного фотосинтеза считались слоистые железные руды, ассоциирующие с древнейшими толщами юго-западной части Гренландии (Nutman et al., 1997). Осаждение подобных руд требует свободного кислорода, но каков его источник? В более поздние эпохи, особенно в период 2,5–1,7 млрд лет назад, формирование слоистых железных руд объясняют окислением железа свободным кислородом, продуцированным биологически, т. е. в результате кислородного фотосинтеза цианобактерий. Однако эти организмы, которых справедливо называют «приматами прокариот», имеют весьма высокую организацию и сложную систему фотосинтеза. На древе жизни, построенном на основе данных сравнительной геномики, цианобактерии занимают весьма высокое положение в домене Eubacteria, а молекулярные часы не допускают их появления ранее 2,7 млрд лет. Цианобактерии не могли быть среди самых древних прокариот. Но если кислородный фотосинтез еще не сформировался 3,8 млрд лет назад, следует искать другие возможности окисления железа, например фотохимическое окисление под воздействием ультрафиолетового излучения Солнца в отсутствие озонового экрана или биологическое окисление железа фотосинтезирующими бактериями

(Knoll, 2003; Kopp et al., 2005). Впрочем, эти рассуждения могут оказаться преждевременными в свете предположений о том, что древнейшие железные руды Гренландии имеют метасоматическую, а не осадочную природу (Fedo, Whitehouse, 2002). Изотопный состав углерода из рассеянных зерен графита в толще метаморфизованных сланцев (3,7 млрд лет) в юго-западной части Гренландии допускает предположение о биологическом фракционировании, возможно, через фотосинтез (Rosing, 1999). Водно-осадочная природа сланцев не вызывает сомнения. Зерна графита сформировались при нагревании исходного органического вещества, биологическое происхождение которого весьма вероятно. Таким образом, не исключается возможность существования фотосинтеза 3,7 млрд лет назад. Остается неясным, мог ли такой процесс осуществляться в условиях раннего архея.

Достоверными древнейшими свидетельствами присутствия свободного кислорода в атмосфере являются низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ орг. (от -35 до -50% , а иногда и до -60% PDB) в керогенах, возраст которых составляет 2,5–2,8 млрд лет (Hayes, 1994). Высокую степень фракционирования изотопов углерода связывают с возможной метаболической активностью метанотрофных бактерий, которая требует как метана, так и кислорода. На присутствие свободного кислорода в атмосфере и гидросфере неархея может указывать широкое развитие позднеархейских углеродистых толщ (что предполагает оксигенизацию среды по мере захоронения углерода), а также сульфата и восстановленного сульфида в платформенных осадках верхнего архея (Des Marais, 1997). В этом же ключе интерпретируются особенности геохимического профиля древних кор выветривания, имеющих возраст 2,3–2,7 млрд лет (Watanabe et al., 2000). Эти данные согласуются с открытием неархейских (2,7 млрд лет) стерановых биомаркеров эвкарриот (см. Сергеев и др., 2007 и статью в настоящей книге), что означает доступность свободного кислорода, необходимого для биосинтеза исходных стеринов.

Сценарию перманентной насыщенности атмосферы кислородом противоречит ряд фактов:

- 1) зерна легко окисляющихся нестабильных минералов (уранинит, пирит, сидерит) во флювиальных отложениях старше 2,4 млрд лет;
- 2) распределение слоистых железистых кварцитов в морских отложениях старше 1,8 млрд лет;
- 3) обедненные железом палеопочвы старше 2,0 млрд лет;
- 4) возрастающая частота красноцветов, возраст которых менее 2,0 млрд лет;
- 5) большие положительные значения $\delta^{13}\text{C}$ в некоторых раннепротерозойских (2 млрд лет) карбонатах;
- 6) малые вариации $\delta^{34}\text{S}$ в кристаллах пирита из морских отложений старше 2,2 млрд лет;

- 7) возможные свидетельства масс-независимого фракционирования изотопов серы (^{33}S и ^{36}S) в сульфидах и сульфатах старше 2,0 млрд лет;
- 8) филогенетическая интерпретация данных геномики кислородного фотосинтеза: данные изотопного анализа серы из архея и протерозоя (Farquhar et al., 2000) указывают на быстрое поступление кислорода в атмосферу с начала эпохи раннепротерозойского оледенений 2,2 млрд лет назад (Kopp et al., 2005).

Таким образом, данные минералогии, литологии и геохимии изотопов противоречат модели очень ранней или перманентно высокой оксигенизации атмосферы и океана, хотя не исключают раннего происхождения кислородного фотосинтеза.

Первый эпизод существенного повышения концентрации свободного кислорода в древней атмосфере фиксируется в раннем протерозое около 2 млрд лет назад. Природа и динамика этого события активно исследуются (Melezhik et al., 2005), поскольку именно с ним связывают формирование крупнейших месторождений марганцевых, урановых и железных руд очень высокой концентрации (Kirschvink et al., 2000), а также изменения подвижности этих и других легко окисляемых металлов, что фиксируется в геохимическом профиле кор выветривания и палеопочв (Beukes et al., 2002). Палеонтологическая летопись древнейших цианобактерий, осуществляющих кислородный фотосинтез, описана в статье Сергеева и др. в настоящем сборнике. Молекулярная филогения цианобактерий (на основе 16S рРНК) показывает следующее: происхождение фотосистемы II имело место значительно позже начала радиации домена бактерий. Диверсификация цианобактерий, возможно, следовала за формированием фотосистемы II приблизительно на полпути между начальным взрывом разнообразия домена Bacteria и нашим временем, т. е. – в раннем протерозое около 2400 млн лет назад (Kopp et al., 2005). Возникновение кислородного фотосинтеза эвкариотной клетки было сложным и длительным процессом, сопряженным с неоднократными актами симбиогенеза, главным из которых было объединение клетки-хозяина с цианобактерией. Высокая сложность системы фотосинтеза эвкариот заставляет нас предполагать, что этот эволюционный процесс требовал длительного времени. Мозаичный характер генома фотосистемы II цианобактерий затруднял быстрый перенос всего генома через латеральный дрейф. Выраженное предпочтение высоких концентраций магния в среде активного роста цианобактерий (Morowitz, 1992) можно интерпретировать таким образом, что формирование цианобактерий происходило в среде, обогащенной ионами магния, возможно, вблизи излияний ультрамафической высокомагнезиальной коматитовой лавы, столь характерной для архея.

11. Эвкариотизация клетки как эволюционный ответ на необратимые геохимические изменения

Эвкариотизацию клетки вряд ли можно называть событием – это был длительный процесс, неотделимый ни от общего филогенетического развития, ни от изменений среды в течение архея и протерозоя. Взаимная юстировка и синхронизация обменных и репродуктивных функций симбионтов, перестройка их геномов и другие составляющие эвкариотизации клетки занимали столь длительное время и касались настолько разных представителей органического мира, что о времени происхождения эвкариот можно говорить как о периодах становления, а датирование этого «события», может быть, и не имеет большого смысла. Нами разрабатывается новый подход к исследованию проблемы эвкариотизации клетки (Федонкин, 2003, 2004; Hengeveld, Fedonkin, 2004). Основаниями для этого подхода служат следующие предпосылки и гипотезы, допускающие проверку:

- а) ключевой аспект проблемы эвкариотизации – это процесс биохимической эволюции, который может быть реконструирован на основе базовых принципов физической химии, касающихся термодинамической и кинетической стабилизации процессов;
- б) биохимические процессы постепенно дифференцировались в пространстве по мере роста функциональной компартиментализации внутренней и внешней среды клетки;
- в) эволюция метаболических процессов и их компартиментализация следовали историческим изменениям геохимических параметров среды;
- г) эвкариотизация, включая эндосимбиоз, формирует интегральную составляющую длительного эволюционного процесса, занявшего большую часть дофанерозойской истории биосферы;
- д) эвкариотизация путем эндосимбиоза следует тем же закономерностям, которые характерны для симбиотических отношений в целом;
- е) симбионты взаимно регулируют свои потребности и вывод продуктов обмена, причем делают это с высокой (количественной) точностью;
- ж) каждый из «гостевых» компонентов принадлежит к таксону, члены которого известны склонностью к симбиозу или паразитизму;
- з) эвкариотизация в целом следует историческому развитию биохимических процессов, связанных с формированием молекулярных структур и каталитических систем, осуществляющих цепи и циклы биохимических реакций, с настройкой этих процессов по отношению к внутренней и внешней среде клетки по времени и термодинамическим характеристикам;

- и) биохимия современной клетки и соответствующие клеточные структуры все еще включают (или в большой степени отражают) основные исторические этапы ранней эвкариотизации;
- к) метаболические каскады в современной эвкариотной клетке рекапитулируют последовательность событий в ходе эволюции обменных процессов в живой клетке.

Такой подход вкпе с данными анализа геологической летописи и палеонтологии дает возможность критического переосмысления множества гипотез о происхождении эвкариотной клетки, которые подчас принципиально противоречат друг другу. Высочайшая сложность структуры химических взаимодействий, составляющих сущность жизни, не позволяет изменять или замещать базовые механизмы жизни в ходе ее истории. В ответ на неизбежные и необратимые изменения физико-химических параметров биосферы эти механизмы не замещались, а дополнялись другими. Только аддитивный способ эволюции базовых механизмов жизни позволяет сохранять непрерывность функционального начала живого.

На молекулярном уровне эволюция имеет модульный характер: существующие механизмы жизни сохраняются неизменными и используются как взаимозаменяемые или дополняющие друг друга модули при постройке новых механизмов. При этом типичны случаи дублирования, умножения одинаковых блоков. Сложность значительной части белковых молекул, вероятно, объясняется как раз таким способом их формирования, начиная с самых древних из них – ферредоксинов (*Meyer, 2003*). Новые дополнительные и компенсаторные элементы постепенно добавлялись по периферии сложных макромолекул и метаболических каскадов (в ответ на новые требования среды). Ярким примером может служить фотосистема II, которая надстроила древнюю фотосистему I. В цепи реакций фотосинтеза работа начинается с фотосистемы II, затем вступает фотосистема I, за которой следует еще более древний элемент – ферредоксины (*Arnon, 1988*), последовательно формирующие аденозинтрифосфат (АТФ) из аденозиндифосфата (АДФ) с последующей активацией НАДФ и передачей энергии, произведенной фотохимически, дальше на механизмы формирования белков и углеводов (*Daniel, Danson, 1995*). Приведенный пример показывает, что каскады метаболических реакций могут рекапитулировать биохимическую эволюцию клетки, но важно и то, что эта рекапитуляция сама по себе является залогом прочности сложнейшей системы тонко настроенных химических взаимодействий. Эволюция на биохимическом уровне представляется непрерывной перестройкой, совершенствованием и компартиментализацией взаимоотношений между жесткими модулями метаболизма, разнообразие которых ограничено.

По мере роста биологической сложности значение ферментов, включающих вольфрам, ванадий, никель и кобальт, уменьшается. Это справедливо даже для молибдена, который обнаружен в составе всего четырех ферментов у высших животных, тогда как у бактерий этот металл входит в состав сорока ферментов (*Williams, Frausto da Silva, 2002*). Такое соотношение можно объяснить гетеротрофным способом питания животных, получающих все необходимое из организмов, находящихся на нижних этажах пищевой пирамиды. Геохимическое истощение биосферы на протяжении архея и раннего протерозоя, особенно в отношении ряда тяжелых металлов, вовлеченных в биокатализ, было (и во многом остается) главной проблемой всего живого. Решение этой проблемы развивалось по пути образования факультативных и облигатных симбиозов микроорганизмов, взаимно зависимых от продуктов обмена друг друга, и, конечно, по пути гетеротрофии, т. е. поглощения других организмов или разложения омертвевшего органического вещества. Это и было сутью формирования сложной эвкариотной клетки.

Появление эвкариотной клетки обычно связывают с ростом содержания кислорода в атмосфере до уровня, позволяющего осуществление аэробного метаболизма. Более продуктивной представляется гипотеза о том, что оксигенизация биосферы была не разрешительным, а понуждающим фактором к формированию сложных биологических систем. Оксигенизация биосферы была подлинной катастрофой для предшествующей, преимущественно прокариотной и анаэробной, жизни и ставила проблему защиты архаичных типов метаболизма от кислорода. Другой проблемой становилось снижение доступности ряда химических элементов в виду их окисления. Вкпе с другими геологическими факторами, указанными выше, оксигенизация многих местообитаний резко сократила геохимический базис жизни, сделав некоторые химические элементы малодоступными или малоподвижными для обменных процессов.

Формирование эвкариотной клетки через симбиогенез прокариот, взаимно зависимых от продуктов обмена друг друга, решало две проблемы – геохимического голода и защиты от кислорода анаэробных частей метаболической системы клетки. В исследованиях последних лет по проблеме происхождения эвкариот наблюдается явный крен в сторону функционального (трофического и ценотического) объяснения причин симбиогенеза (*Hengeveld, Fedonkin, 2004*), что выгодно отличает этот подход от ставшего хрестоматийным подхода Л. Маргулис (*Margulis, 1970*). Симптоматично, что практически одновременно были опубликованы две гипотезы о происхождении эвкариотной клетки путем симбиоза прокариот, физиологически связанных друг с другом передачей водорода. Одна из гипотез описывает этот процесс как симбиоз анаэробной археобактерии (клетка-хозяин), поглощающей водород, и генерирующей водород

факультативно анаэробной α -протеобактерии (симбионт), которая в дальнейшем становится митохондрией (Martin, Müller, 1998). Другая гипотеза предполагает формирование эукариотной клетки на основе симбиоза между анаэробной и генерирующей водород δ -протеобактерии (клетка-хозяин) и поглощающей водород анаэробной метаногенной археобактерии, которая становится ядром; более поздний симбиоз с факультативно анаэробной α -протеобактерией, поглощающей метан, привел к формированию митохондрии (Moreira, Lopez-Garcia, 1998). Обе гипотезы предполагают участие гидрогеназы в ранней эволюции эукариот, что недавно нашло сильное подтверждение данными сравнительной геномики Fe-гидрогеназ (Horner et al., 2000). В свете новых гипотез симбиогенетическое происхождение эукариотной клетки можно рассматривать как процесс миниатюризации прокариотных экосистем, который минимизирует потери вещества и энергии. В функциональном (биохимическом) аспекте эукариотная клетка – это микроскопическая копия древних прокариотных экосистем, и ее метаболические каскады в значительной степени отражают коэволюцию глобальных биогеохимических циклов и биоты.

Рост биологической сложности в условиях истощения геохимических источников энергии и оксигенизации среды обитания оказался магистральным, хотя и весьма длительным путем эволюции. Дело в том, что симбиотическим организмам требовалось значительное время для взаимной настройки своих обменных и репродуктивных процессов, а главное – для формирования общего генома. Длительное время этот симбиоз мог быть факультативным в зависимости от доступности соединений, необходимых для жизнедеятельности. В этой же причинно-следственной цепи следует рассматривать и прогрессивно возрастающее развитие гетеротрофии (от фаготрофии протист до голозойного питания животных и сапрофаги грибов), хищничество растений, обитающих на бедных почвах, распад симбиоза клеток грибов и растений (в лишайнике) в среде, богатой питательными веществами, и обратный переход к симбиозу в бедной среде, – число примеров, демонстрирующих физиологическую необходимость симбиоза, огромно. Колонизация суши эукариотными организмами уменьшила приток биофильных элементов в океан ввиду уменьшения скоростей механической эрозии и организации наземных замкнутых биогеохимических циклов. Сопровождающую эукариотизацию биосферы биохимическую эволюцию – появление новых классов ферментов, замещение менее доступных металлов в составе кофакторов более доступными и усложнение метаболических цепей внутри клетки – можно рассматривать как ответ на геохимическое истощение биосферы. Детали и хронология этого сложного процесса постепенно выявляются. Анализ динамики разнообразия одноклеточных эукариот в протерозое показывает, что несмотря на

раннее появление (возможно, в позднем архее) их диверсификация и экспансия с проникновением в прокариотные системы начались значительно позже – около 1200 млн лет назад. Важнейшим аспектом эукариотизации глобальной экосистемы стало замещение прокариотных первичных продуцентов эукариотными организмами в роли доминант оксигенного фотосинтеза. Этот процесс оказал влияние на цикл углерода на планете и через углеродный цикл – на оксигенизацию биосферы, седиментогенез и климат.

В экосистемном плане эукариотные организмы представляют собой надстройку над прокариотным фундаментом (Заварзин, 2003). Мир прокариот демонстрирует колоссальное разнообразие обменных процессов, большинство которых не присуще эукариотам. Так, например, в биогеохимических циклах серы и азота все основные метаболические реакции – прокариотные. Доступ к этим и другим химическим элементам, жизненно необходимым и для эукариот, осуществляется ими через симбиотрофию с прокариотами и гетеротрофию. Рост сложности живых систем имел ряд важных биологических последствий, таких, например, как необратимость эволюции и монофилия. Существенно уменьшались возможности горизонтального переноса генов, особенно в отношении метаболических систем. Так, например, системы фотосинтеза или транспорта электронов зависят от сложных генных комплексов, части которых не могут переноситься горизонтально без фатального повреждения их функционирования (Dyer, Obar, 1994). Ввиду того что функциональная эффективность и специфичность белков сохраняются в узком диапазоне параметров среды со времени их происхождения, задача охраны древнейших операционных блоков в меняющихся условиях среды требовала дополнительных механизмов поддержки или совершенствования их функционирования. Приоритет в этом случае, по видимому, имела не крупномасштабная мутация генов, а их дупликация. Этого требовала густая сеть функциональных взаимодействий в клетке: все белки должны продолжать свою работу в оптимальном режиме. Древность многих индивидуальных ферментов или их систем (Baymann et al., 2003) свидетельствует о том, что сохранение их функциональности – «стратегическая задача» живого. Биологическое усложнение и, прежде всего, эукариотизация клетки были лишь средством защиты древнейших функциональных блоков жизни в меняющихся условиях среды, описанных выше. Изменение доступности водорода и металлов-катализаторов, оксигенизация биосферы и снижение ее средней температуры представляются главными экологическими факторами эукариотизации. Сохранение эффективности древнейших обменных механизмов клетки в изменяющихся условиях среды осуществлялось путем компартиментализации архаичных метаболических модулей и надстройки новых модулей – с этим в значительной степени связано усложнение клетки и дальнейшая эукариотизация биологических систем.

Метаболические каскады в живой клетке, по-видимому, рекапитулируют биохимическую эволюцию и геохимические изменения в биосфере, два исторических процесса, которые следует описывать как дополнительные. Синтез данных наук о Земле и данных палеонтологии, биохимии и сравнительной геномики позволяет устанавливать время и причины важнейших событий биологической эволюции (происхождение оксигенного фотосинтеза, эвкариотной клетки и многоклеточных животных), оказавших определяющее влияние на глобальные биогеохимические циклы, седиментогенез и климат Земли. Есть веские основания предполагать ускорение глобальных биогеохимических циклов в биосфере по мере эвкариотизации экосистем.

Литература

- Виноградов А. П. (1962) Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. № 7. С. 555–571.
- Галимов Э. М. (1998) Нарастание ядра Земли как источник ее внутренней энергии и фактор эволюции окислительно-восстановительного состояния мантии // Геохимия. № 8. С. 755–758.
- Галимов Э. М. (2001) Феномен жизни: между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М.: URSS. 256 с.
- Добрецов Н. Л., Коваленко В. И. (1995) Глобальные изменения природной среды // Геология и геофизика. Т. 36. № 8. С. 7–30.
- Заварзин Г. А. (2003) Лекции по природоведческой микробиологии. М., Наука. 348 с.
- Леонтьев О. К. (1982) Физическая география мирового океана. М.: Изд-во МГУ. 198 с.
- Лисицын А. П. (1983) Основные понятия биогеохимии океана // Биогеохимия океана / Отв. ред. А. С. Монин и А. П. Лисицын. М.: Наука. С. 9–32.
- Опарин А. И. (1924) Происхождение жизни. М.: Московский рабочий.
- Пригожин И., Стенгерс И. (2003) Порядок из хаоса. Новый диалог человека с природой. М.: URSS. 312 с.
- Семихатов М. А., Кузнецов А. Б., Горохов И. М. и др. (2002) Низкое отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в Гренвильском и пост-Гренвильском палеоокеане: определяющие факторы // Стратиграфия. Геологическая корреляция. Т. 10. № 1. С. 3–46.
- Сергеев В. Н., Семихатов М. А., Федонкин М. А., Вейс А. Ф., Воробьева Н. Г. (2007) Основные этапы развития докембрийского органического мира: сообщение 1. Архей и ранний протерозой // Стратиграфия. Геологическая корреляция. Т. 15. № 2. С. 25–46 с.
- Сорохтин О. Г., Ушаков С. А. (2002) Развитие Земли. М.: Изд-во МГУ. 560 с.
- Тейлор С. Р., Мак-Леннан С. М. (1988) Континентальная кора, ее состав и эволюция. М.: Мир. 376 с.
- Федонкин М. А. (2003) Сужение геохимического базиса жизни и эвкариотизация биосферы: причинная связь // Палеонтологический журнал. № 6. С. 33–40.
- Федонкин М. А. (2004) Изменение доступности металлов и эвкариотизация биосферы в докембрии // Современные проблемы геологии / Ред. Ю. О. Гаврилов, М. Д. Хуторской; Труды ГИН РАН. М.: Наука. Т. 565. С. 426–447.
- Федонкин М. А. (2007) Рождение музыки жизни – Hard Rock или Heavy Metal? // Минералогия и жизнь: происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров, биоминералогия / Труды 4-го международного симпозиума, 21–25 мая 2007, Сыктывкар. Геопринт. С. 70–71.
- Чумаков Н. М. (2001) Общая направленность климатических изменений на Земле за последние 3 млрд лет // Доклады АН. Т. 381. № 5. С. 652–655.
- Штрауб Ф. Б. (1965) Биохимия. Будапешт: Издательство Академии наук Венгрии. 772 с.
- Юшкин Н. П. (2000) Биоминеральные гомологии // Тр. Ин-та геол. Коми НК УрО РАН. Сыктывкарский минерал. сб. № 29. С. 5–27.
- Apps J. A., van de Kamp P. C. (1993) Energy gases of abiogenic origin in the Earth's crust // The Future of Energy Gases. US Geol Prof Paper 1570, US Geological Survey, Reston, VA. P. 81–132.
- Anbar A. D., Knoll A. H. (2002) Proterozoic ocean chemistry and evolution: a bioinorganic bridge? // Science. Vol. 297. P. 1137–1142.
- Arnon D. I. (1988) The discovery of ferredoxin: the photosynthetic path // Trends in Biochemical Sciences. Vol. 13. P. 30–33.
- Baymann F., Lebrun E., Brugna M., Schoepp-Cothenet B., Guidici-Oritconi M.-T., Nitschke W. (2003) The redox protein construction kit: pre-last universal common ancestor evolution of energy-conserving enzymes // Phil. Trans. R. Soc. Lond. Vol. B 358. P. 267–274.
- Beukes N. J., Dorland H., Gutzmer J., Nedachi M., Ohmoto H. (2002) Tropical laterites, life on land, and the history of atmospheric oxygen in the Paleoproterozoic // Geology. Vol. 30. P. 491–494.
- Bjerrum C. J., Canfield D. E. (2002) Ocean productivity before about 1.9 Gyr ago limited by phosphorus adsorption onto iron oxides // Nature. Vol. 417. P. 159–162.
- Boetius A. (2005) Lost City Life // Science. Vol. 307. № 5714. P. 1420–1422.
- Bogatikov O. A., Kovalenko V. I., Sharkov E. V. et al. (2000) Magmatism and geodynamics. Terrestrial magmatism throughout the Earth's history. Gordon and Breach, London. 511 p.
- Brasier M. D., Lindsay J. F. (1998) A billion years of environmental stability and the emergence of eukaryotes: New data from northern Australia // Geology. Vol. 26. P. 555–559.
- Brochier C., Forterre P., Gribaldo S. (2005) An emerging phylogenetic core of Archaea: phylogenies of transcription and translation machineries converge following addition of new genome sequences // BMC Evolutionary Biology. Vol. 5. P. 36–42.
- Cates N. L., Mojzsis S. J. (2007) Pre-3750 Ma supracrustal rocks from the Nuvvuagittuq supracrustal belt, northern Québec // Earth and Planetary Science Letters. doi:10.1016/j.epsl.2006.11.034
- Daniel R. M., Danson M. J. (1995) Did primitive microorganisms use nonhem iron proteins in place of NAD(P)? // Journal of Molecular Evolution. Vol. 40. P. 559–563.
- Dyer B. D., Obar R. A. (1994) Tracing the history of eukaryotic cells: the enigmatic smile. Critical moments in paleobiology

- and Earth history series. Columbia University Press, New York. 259 p.
- Des Marais D. J.* (1997) Isotopic evolution of the biogeochemical carbon cycle during the Proterozoic eon // *Organic Geochemistry*. Vol. 27. P. 185–193.
- Dobbeck H., Svetlitchnyi V., Gremer L., Huber R., Meyer O.* (2001) Crystal structure of a carbon monoxide dehydrogenase reveals a [Ni-4Fe-5S] cluster // *Science*. Vol. 293. P. 1281–1285.
- Ermiler U., Grabarse W., Shima S., Goubeaud M., Thauer R. K.* (1998) Active sites of transition metal enzymes with a focus on nickel // *Current Opinion in Structural Biology*. Vol. 8. P. 749–758.
- Farquhar J., Bao H., Thiemens M.* (2000) Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle // *Science*. Vol. 289. P. 756–758.
- Fedo C. M., Whitehouse M. J.* (2002) Metasomatic origin of quartz-pyroxene rock, Akilia, Greenland, and implications for Earth's earliest life // *Science*. Vol. 296. P. 1448–1452.
- Fedonkin M. A.* (1996) Geobiological trends and events in the Precambrian biosphere // O. H. Walliser (ed.). *Global Events and Event Stratigraphy in the Phanerozoic: Results of the International Interdisciplinary Cooperation in the IGCP-Project 216 «Global Biological Events in Earth History»*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. P. 89–112.
- Fedonkin M. A.* (2007) Early eukaryotization of life: environmental driving forces of evolution // H. Okada, S. F. Mawaritari, N. Suzuki and P. Gautam (eds.). *Origin and Evolution of Natural Diversity, Proceedings of International Symposium «The Origin and Evolution of Natural Diversity»*, 1–5 October 2007, Sapporo. P. 3–12.
- Fedonkin M. A.* (2008) Ancient biosphere: The origin, trends and events // *Russ. J. Earth. Sci.* Vol. 10. P. ES1006, doi:10.2205/2007ES000252.
- Fenchel T., King G. M., Blackburn T. H.* (1998) *Bacterial Biogeochemistry*. 2nd edition. Academic Press, London.
- Fontecave M.* (2006) Iron-sulfur clusters: ever-expanding roles // *Nature Chemical Biology*. Vol. 2. № 4. P. 171–174.
- Forterre P., Brochier C., Philippe H.* (2002) Evolution of the Archaea // *Theoretical Population Biology*. Vol. 6. P. 409–422.
- Fraïsto da Silva J. J. R., Williams R. J. P.* (1997) *The biological chemistry of the elements: the inorganic chemistry of life*. Clarendon Press, Oxford. 561 p.
- Galimov E. M.* (2005) Redox evolution of the Earth caused by a multi-stage formation of its core // *Earth and Planetary Science Letters*. Vol. 233. P. 263–276.
- Harrison T. M., Blichert-Toft J., Müller W., Albaredo F., Holden P., Mojzsis S. J.* (2005) Heterogeneous Hadean hafnium: evidence of continental crust at 4.4 to 4.5 Ga // *Science*. Vol. 310. P. 1947–1950.
- Hayes J. M.* (1994) Global methanotrophy at the Archean-Proterozoic transition / S. Bengtson (ed.). *Early life on Earth*. Nobel Symposium 84. Columbia University Press, New York. P. 220–236.
- Hengeveld R.* (2007) Two approaches to the study of the origin of life // *Acta Biotheoretica*. Vol. 55. № 2. P. 97–131.
- Hengeveld R., Fedonkin M. A.* (2004) Causes and consequences of eukaryotization through mutualistic endosymbiosis and compartmentalization // *Acta Biotheoretica*. Vol. 52. № 2. P. 105–154.
- Hengeveld R., Fedonkin M. A.* (2007) Bootstrapping the energy flow in the beginning of life // *Acta Biotheoretica*. Vol. 55. P. 181–226.
- Holland H. D.* (1994) Early Proterozoic atmospheric change // S. Bengtson (ed.). *Early Life on Earth*, Nobel Symposium № 84. Columbia University Press, New York. P. 237–244.
- Ho M.-W.* (ed.). (1995) *Living processes*. Book 2: Bioenergetics. Open University Press, Milton Keynes.
- Hoehler T. M.* (2004) Biological energy requirements as quantitative boundary conditions for life in the subsurface // *Geobiology*. Vol. 2. P. 205–215.
- Hoehler T. M.* (2005) Biogeochemistry of dihydrogen (H₂) // *Metal Ions in Biological Systems*. Vol. 43. P. 9–48.
- Horner D. C., Foster P. G., Embley T. M.* (2000) Iron hydrogenases and the evolution of anaerobic eukaryotes // *Mol. Biol. Evol.* Vol. 17. № 11. P. 1695–1709.
- Javoy M.* (1995) The integral enstatite chondrite model of the Earth // *Geophys. Res. Lett.* Vol. 22. P. 2219–2222.
- Kadik A. A., Litvin Yu. A.* (2007) Magmatic transport of carbon, hydrogen and nitrogen constituents from reduced planetary interiors // *Lunar and Planetary Science*. Vol. XXXVIII. 1020. pdf (<http://www.lpi.usra.edu/meetings/lpsc2007/pdf/1020.pdf>).
- Kandler O.* (1994) The early diversification of life // S. Bengtson (ed.). *Early Life on Earth*, Nobel Symposium № 84. Columbia University Press, New York. P. 152–160.
- Kelley D. S., Karson J. A., Früh-Green G. L., Yoerger D. R., Shank T. M., Butterfield D. A., Hayes J.* (2005) A serpentine-hosted ecosystem: the Lost City hydrothermal field // *Science*. Vol. 307. № 5714. P. 1428–1434.
- Kirschvink J. L., Gaidos E. J., Bertani L. E., Beukes N. J., Gutzmer J., Maepa L. N., Steinberger R. E.* (2000) Paleoproterozoic snowball Earth: extreme climatic and geochemical global change and its biological consequences // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. Vol. 97. P. 1400–1405.
- Kleine T., Munker C., Mezger K., Palme H.* (2002) Rapid accretion and early core formation on asteroids and the terrestrial planets from Hf-W chronometry // *Nature*. Vol. 418. P. 952–955.
- Kletzin A., Adams M. W.* (1996) Tungsten in biological systems // *FEMS Microbiol. Rev.* Vol. 18. № 1. P. 5–63.
- Knoll A. H.* (2003) *Life on a young planet: the first three billion years of evolution on Earth*. Princeton University Press. Princeton and Oxford. 277 p.
- Kooijman S. A. L. M., Hengeveld R.* (2005) The symbiotic nature of metabolic evolution // T. A. C. Reydon, L. Hemerik (eds.). *Current themes in theoretical biology: a Dutch perspective*. Springer, Dordrecht. P. 159–202
- Kopp R. E., Kirschvink J. L., Hilburn I. A., Nash C. Z.* (2005) The Paleoproterozoic snowball Earth: a climate disaster by the evolution of oxygenic photosynthesis // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. Vol. 102. № 32. P. 11131–11136.
- Lambert I. B., Beukes N. J., Klein C., Veizer J.* (1992) Proterozoic mineral deposits through time // J. W. Schopf, C. Klein (eds.). *The Proterozoic Biosphere. A multidisciplinary Study*. Cambridge University Press, Cambridge. P. 59–62.
- Lane N.* (2006) The last ancestor of all microbes must have been an electrochemist // *Nature*. Vol. 441. P. 274–276.
- Lasaga A. C., Ohmoto H.* (2002) The oxygen geochemical cycle: dynamics and stability // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 66. P. 361–381.
- Lowe D. R.* (1994) Early environments: constraints and opportunities for early evolution // S. Bengtson (ed.). *Early Life*

- on Earth. Nobel Symposium № 84. Columbia University Press, New York. P. 25–35.
- Maliva R. G., Knoll A. H., Simonson B. M.* (2005) Secular change in the Precambrian silica cycle: Insights from chert petrology // *GSA Bulletin*. Vol. 117. № 7/8. P. 835–845.
- Margulis L.* (1970) *Origins of eukaryotic cells*. New Haven: Yale University Press. 349 p.
- Martin W., Müller M.* (1998) The hydrogen hypothesis for the first eukaryote // *Nature*. Vol. 392. P. 37–41.
- Martin W., Russell M. J.* (2003) On the origins of cells: An hypothesis for the evolutionary transitions from abiotic geochemistry to chemoautotrophic prokaryotes, and from prokaryotes to nucleated cells // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, B*. Vol. 358. P. 59–85.
- Marty B., Yokochi R.* (2006). Water in the early Earth // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Vol. 62. P. 421–450.
- McKeegan K. D., Kudryavtsev A. B., Schopf J. W.* (2007) Raman and ion microscopic imagery of graphitic inclusions in apatite from older than 3830 Ma Akilia supracrustal rocks, west Greenland // *Geology*. Vol. 35. P. 591–594.
- Melezhik V. A., Fallick A. E., Hanski E. J. et al.* (2005) Emergence of aerobic biosphere during Archean-Proterozoic transition: challenges of future research // *GSA Today*. Vol. 15. № 11. P. 4–11.
- Meyer A.* (2003) Molecular evolution: duplication, duplication // *Nature*. Vol. 421. P. 31–32.
- Mojzsis S. J., Harrison T. M., Pidgeon R. T.* (2001) Oxygen-isotope evidence from ancient zircons for liquid water at the Earth's surface 4300 Myr ago // *Nature*. Vol. 409. P. 178–181.
- Moreira D., Lopez-Garcia P.* (1998) Symbiosis between methanogenic archaea and delta-proteobacteria as the origin of eukaryotes: the syntrophic hypothesis // *Journal of Molecular Evolution*. Vol. 47. P. 517–530.
- Morita R. Y.* (2000) Is H₂ the universal energy source for long-term survival? // *Microbial Ecology*. Vol. 38. P. 307–320.
- Morowitz H. J.* (1992) *Beginnings of cellular life: metabolism recapitulates biogenesis*. Yale University Press, New Haven.
- Nisbet E.* (2000) The realm of Archaean life // *Nature*. Vol. 405. P. 625–626.
- Nutman A. P., Mojzsis S. J., Friend C. R. L.* (1997) Recognition of ~3850 Ma water-lain sediments in West Greenland and their significance for the early Archaean Earth // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 61. P. 2475–2484.
- Ohmoto H.* (2004) The Archaean atmosphere, hydrosphere and biosphere // P. G. Eriksson, W. Altermann, D. R. Nelson, W. U. Mueller and O. Catuneanu (eds). *The Precambrian Earth: Tempos and Events*. Elsevier, Amsterdam. *Devel. Precamb. Geol.* Vol. 12. P. 361–388.
- Parkes R. J., Cragg B. A., Bale S. J., Getliff J. M., Goodman K., Rochelle P. A., Fry J. C., Weightman A. J., Harvey S. M.* (1994) Deep bacterial biosphere in Pacific Ocean sediments // *Nature*. Vol. 371. P. 410–413.
- Pavlov A. A., Kasting J. F.* (2002) Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in Archean sediments: strong evidence for an anoxic Archean atmosphere // *Astrobiology*. Vol. 2. P. 27–41.
- Pavlov A. A., Kasting J. F., Brown L. L., Rages K. L., Freedman R.* (2000) Greenhouse warming by CH₄ in the atmosphere of Early Earth // *J. Geophys. Res.* Vol. 105. P. 11981–11990.
- Pederson K.* (1993) The deep subsurface biosphere // *Earth Science Reviews*. Vol. 34. P. 243–260.
- Proskurowski G., Lilley M. D., Seewald J. S., Früh-Green G. L., Olson E. J., Lupton J. E., Sylva S. P., Kelley D. S.* (2008) Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field // *Science*. Vol. 319. P. 604–607.
- Ravasz E., Somera A. L., Mongru D. A., Oltvai Z. N., Barabasi A.-L.* (2002) Hierarchical organization of modularity in metabolic networks // *Science*. Vol. 297. P. 1551–1555.
- Ragsdale S. W., Kumar M.* (1996) Nickel-containing carbon monoxide dehydrogenase/acetyl-CoA synthase // *Chemical Review*. Vol. 96. P. 2515–2539.
- Rosing M. T.* (1999) C-13-depleted carbon microparticles in > 3700-Ma seafloor sedimentary rocks from West Greenland // *Science*. Vol. 283. P. 674–676.
- Rothschild L. J., Mancinelli R. L.* (2001) Life in extreme environment // *Nature*. Vol. 409. P. 1092–1101.
- Rouault T. A., Klausner R. D.* (1996) Iron-sulfur clusters as biosensors of oxidants and iron // *TiBS*. Vol. 21. P. 174–177. doi:10.1016/0968-0004(96)10024-4.
- Russell M.* (2006) First life // *American Scientist*. Vol. 94. P. 32–39.
- Russell M. J.* (2007) The alkaline solution to the emergence of life: energy, entropy and early evolution // *Acta Biotheoretica*. Vol. 55. № 2. P. 133–79.
- Russell M. J., Hall A. J.* (2002) From geochemistry to biochemistry: Chemiosmotic coupling and transition element clusters in the onset of life and photosynthesis // *The Geochemical News*. Vol. 113. P. 6–12.
- Sagan C., Chyba C.* (1997) The early faint sun paradox: organic shielding of ultraviolet-labile greenhouse gases // *Science*. Vol. 276. P. 1217–1221.
- Schaefer L., Fegley B. Jr.* (2006) Outgassing of ordinary chondritic material and some of its implications for the chemistry of asteroids, planets, and satellites // *Icarus*. doi:10.1016/j.icarus.2006.09.002
- Schopf J. W., Klein C.* (eds.). (1992) *The Proterozoic biosphere: a multidisciplinary study*. Cambridge University Press, Cambridge. 1348 p.
- Schulte M., Blake D., Hoehler T., McCollom T.* (2006) Serpentinization and its implications for life on the early Earth and Mars // *Astrobiology*. Vol. 6. P. 364–376.
- Schwartzman D.* (1999) *Life, temperature, and the Earth: the self-organizing biosphere*. Columbia University Press, New York.
- Staley J. T.* (2006) The metabolism of Earth's first organisms // *Molecular Biology and Evolution*. Vol. 23. P. 1286–1292.
- Stetter K. O.* (1994) The lesson of Archaeobacteria // S. Bengtson (ed.). *Early Life on Earth*, Nobel Symposium № 84. Columbia University Press, New York. P. 143–151.
- Stetter K. O.* (1996) Hyperthermophilic prokaryotes // *FEMS Microbiol. Reviews*. Vol. 18. P. 149–158.
- Summit M., Baross J. A.* (2001) A novel microbial habitat in the mid-ocean ridge subseafloor // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. Vol. 98. P. 2158–2163.
- Tian F., Toon O. B., Pavlov A. A., De Sterck H.* (2005) A hydrogen-rich early Earth atmosphere // *Science*. Vol. 308. P. 1014–1017.
- Trail D., Mojzsis S. J., Harrison T. M., Schmitt A. K., Watson E. B., Young E. D.* (2007) Constraints on Hadean zircon protoliths from oxygen isotopes, Ti-thermometry, and rare earth elements // *Geochem. Geophys. Geosyst.* Vol. 8. Q06014.

- Vignais P. M., Billoud B., Meyer J.* (2001) Classification and phylogeny of hydrogenases // *FEMS Microbiology Review*. Vol. 25. P. 455–501.
- Wackett L. P., Dodge A. G., Ellis L. B. M.* (2004) Microbial genomics and the Periodic Table // *Applied and Environmental Microbiology*. Vol. 2. P. 647–655.
- Westbroek P.* (1991) Life as a geological force: dynamics of the Earth. W. W. Norton and Company, London. 240 p.
- Wilde S. A., Valley J. W., Peck W. H., Graham C. M.* (2001) Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago // *Nature*. Vol. 409. P. 175–178.
- Williams G. E.* (2000) Geological constraints on the Precambrian history of Earth's rotation and the Moon's orbit // *Reviews of Geophysics*. Vol. 38. № 1. P. 37–59.
- Williams R. J. P., Fraústo da Silva J. J. R.* (1997) The natural selection of the chemical elements: the environment and life's chemistry. Clarendon Press, Oxford. 646 p.
- Williams R. J. P., Fraústo da Silva J. J. R.* (1999) Bringing chemistry to life: from matter to man. Oxford University Press, Oxford. 548 p.
- Williams R. J. P., Fraústo da Silva J. J. R.* (2002) The involvement of molybdenum in life // *Biochemical and Biophysical Research Communications*. Vol. 292. № 2. P. 293–299.
- Woese C. R., Kandler O., Wheelis M. L.* (1990) Towards a natural system of organisms: proposal for the domains Archaea, Bacteria, and Eucarya // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. Vol. 87. P. 4576–4579.
- Yin Q., Jacobsen S. B., Yamashita K., Blichert-Toff J., Telouk P., Albaredo F.* (2002) A short timescale for terrestrial planet formation from Hf-W chronometry of meteorites // *Nature*. Vol. 418. P. 949–952.
- Zheng M., Storz G.* (2000) Redox sensing by prokaryotic transcription factors // *Biochem. Pharmacol.* Vol. 59. P. 1–6.

НАНОБИОТА МИРОВОГО ОКЕАНА: РОЛЬ В СОВРЕМЕННЫХ ЭКОСИСТЕМАХ, ВОЗМОЖНОСТИ РЕКОНСТРУКЦИИ ДРЕВНИХ ЭКОСИСТЕМ

А. Л. Верещака

*Институт океанологии РАН
alv@ocean.ru*

Нанобиота играет ключевую роль в биологических и биогеохимических процессах в Мировом океане, но наши современные знания о ней близки к нулю из-за невозможности использования традиционных методов сбора и обработки материала. Применение новых молекулярно-генетических методов может сильно дополнить наши представления о биологических процессах в океане. Исходя из современных представлений об основных закономерностях функционирования современных экосистем предпринята попытка схематичной реконструкции того, как происходила эволюция биологической структуры Мирового океана. Схема дополнена конкретным содержанием: рассмотрено разнообразие современной гидротермальной нанобиоты, структура трофических цепей. В качестве модельного биотопа было выбрано гидротермальное сообщество Лост Сити, которое может служить аналогом древних нанобиотных сообществ Земли. Предполагается, что ранняя прокариотная биосфера скорее всего была крайне неоднородной. Были локальные биотопы, условия в которых сильно отличались от фоновых.

Развитие биоокеанологии в XX в. показало, что функционирование морских экосистем подчиняется определенным, часто достаточно жестким закономерностям. Поэтому знание современных механизмов, определяющих состав и структуру сообществ, является ключом к пониманию тех процессов в Мировом океане, которые происходили в ходе эволюции морской биоты. Это замечание тем более справедливо для самой мелкой фракции морской биоты – микро- и нанобиоты, включающей прокариот и самых мелких эукариот.

Во-первых, есть все основания считать, что микро- и нанобиоты появились на заре эволюции земной биосферы и уже тогда были в значительной степени похожи на современные по своему составу и структуре.

Во-вторых, в силу своей численности и метаболической активности эти организмы играют ведущую роль в морских экосистемах. Мировой океан – единая динамическая система, связанная потоками вещества и энергии. Эти потоки определяются взаимосвязанными физическими, химическими и биологическими процессами. Если по отношению к физическим и химическим процессам верно утверждение, что в настоящее время их можно в основных чертах понять, изучать и моделировать, то биологические процессы мы только начинаем постигать. И дело здесь не только в том, что биологические процессы представляют собой иной, качественно более сложный уровень явлений. Их постижение упирается в то, что мы даже не знаем, какие группы нанобиоты населяют океан и

какова роль каждой из этих групп в океанических экосистемах.

Организмы размером менее 1 мм изучены значительно хуже, чем более крупные, по отношению к ним обычно применяют термин «микробиота». Однако этот термин традиционно используется для обозначения прокариот, даже более конкретно – бактерий. Для того чтобы определить все организмы длиной менее 1 мм – а это и вирусы, и археи, и бактерии, и эукариоты, – предлагается использовать термин «нанобиота». При этом будем иметь в виду, что наиболее универсальный инструмент для их изучения – не традиционные культивирование и прямой счет, применимые лишь к отдельным группам, а методы молекулярной генетики. Таким образом могут учитываться вирусы, все одноклеточные животные и микрорепродуктивные многоклеточные, например копеподы, их яйца и личинки.

Нанобиота – размерная группа организмов. Она включает организмы, имеющие размер от десятков/сотен нанометров до сотен микрометров. Их можно достоверно изучать генетическими методами, в то время как другие методы «дают сбои», особенно при изучении морской глубоководной нанобиоты, либо в результате чрезмерной хрупкости, либо вследствие чрезвычайно малого размера, либо из-за «некультивируемости» организма.

Возникает закономерный вопрос: в каких единицах измерять биоразнообразие и численность нанобиоты? Сейчас появилась надежда постепенно перейти в недалеком будущем к привычным единицам

численности и биомассы в единице объема, но пока будем пользоваться полуколичественной характеристикой – числом клонов, или риботипов. Используемые генетические методы анализа дают количество геномов, различающихся тонкой структурой рибосомальной ДНК. Используемый метод не является строго количественным, поэтому число риботипов разных групп, хоть и отражает их соотношение в биотопе, не обязательно пропорционально реальной численности организмов. Больше всего это касается многоклеточных организмов: один организм, состоящий из многих клеток, может дать то же число риботипов, что и несколько одноклеточных. Поэтому строгие количественные оценки на данном этапе разработки методики невозможны, что не мешает получать приблизительное представление о концентрации тех или иных групп.

Использование методов молекулярной генетики неизбежно приводит к смене системы координат. Морские биологи работают по системе, которая основана на морфологии/анатомии организмов. Самые крупные таксоны – царства – выделяются разными биологами по-разному, наиболее общепризнанной является система из 5 царств. Эта система учитывает не только строение, но и способы питания, и особенности размножения и развития организмов, и способы их движения. Для выделения более мелких таксонов существуют разные подходы в ботанике, зоологии и микробиологии. В каждом из этих научных сообществ существуют свои международные кодексы номенклатуры. Ботаническим таксономическим категориям «отдел» и «порядок» соответствуют «тип» и «отряд» в зоологии. И каждый узкий специалист рассматривает положение того или иного вида с точки зрения своей науки, не говоря уже о своей личной точке зрения, основанной на придании тому или иному признаку большей или меньшей значимости. Кроме того, многие организмы нанобиоты могут находиться сразу в двух разных местах в зоологической и ботанической системах. Например, жгутиконосца *Euglena viridis* зоологи относят к классу Phytomastigophora, а ботаники – к отделу Euglenophyta, прокариотические фотосинтезирующие организмы микробиологи называют цианобактериями, а ботаники – сине-зелеными водорослями.

Генетические исследования, проведенные в конце XX в., предлагают совсем иную систематику крупных таксонов. В ее основе лежит не морфология, а последовательность нуклеотидов в рибосомальной РНК. Не удивительно, что системы классификации генетиков и классических зоологов/ботаников не совпадают и часто противоречивы. Однако для работ по нанобиоте, основанных в первую очередь на генетических методах, приходится принимать генетическую систематику и терминологию. Ради справедливости следует заметить, что непривычная классическим биологам генетическая система иногда позволяет выявить те черты сходства, которые долго не замечали

классические морфологи. В качестве примера приведем группу Alveolata, куда относят группы Ciliophora (хорошо известных зоологам инфузорий – обычно свободноживущих гетеротрофов), Apicomplexa (споровиков, паразитических одноклеточных организмов, также хорошо известных зоологам), Dinoflagellata (фотосинтезирующих жгутиконосцев, всегда изучаемых ботаниками) и несколько более мелких групп. Сначала эта группа была выделена на основе анализа рибосомальной РНК, а затем заметили, что все входящие в нее организмы имеют характерную систему полостей-альвеол (отсюда название группы), либо расположенных в толще цитоплазматической мембраны, либо примыкающих к ней изнутри. Предполагается, что они служат для ионного транспорта и для механического укрепления клеточной стенки. Кроме того, все альвеолы имеют в основании жгутиков/ресничек хотя бы один поперечно-полосатый отросток и отдельно – мастигонему.

В дальнейшем мы будем придерживаться систематики/терминологии, основанной на генетических исследованиях, при необходимости дополняя ее терминами, принятыми в традиционной биологии. Относиться к такой смене систематики следует так же, как и математику к смене систем координат, например с декартовых на полярные. Просто использование новой системы координат позволяет в обоих случаях успешнее решать задачи, принципиально неразрешимые (или с трудом решаемые) в исходной системе.

1. Роль нанобиоты в современном океане

В начале 70-х гг. XX-го в. была выдвинута концепция детритной пищевой цепи (Pomeroy, 1974), а несколько позже был разработан метод флюоресцентной микроскопии (Hobbie et al., 1977). Так было положено начало современного понимания роли нанобиоты в экосистемах Мирового океана. Было показано, что биомасса бактериопланктона в Мировом океане на несколько порядков больше, чем считалось до тех пор. Оказалось, цианобактерии имеют панокееанское распространение, а их концентрация в морском планктоне существенно занижалась (Waterbury et al., 1979; Johnson, Sieburth, 1979). Было показано, что прокариоты *Prochlorococcus* и *Synechococcus* являются главными продуцентами в планктонных сообществах центральных областей океана (Waterbury et al., 1979; Johnson, Sieburth, 1979).

Наконец, были открыты гидротермальные системы и выделены населяющие их микроорганизмы. Оказалось, что именно эти микроорганизмы создают энергетическую основу для существования глубоководных гидротермальных сообществ с необычайно высокой биомассой.

Чуть позднее были выделены первые облигатно глубоководные прокариоты, населяющие все глубины

океана и приспособленные к жизни именно на этих глубинах с давлением более 100 атм (Yayanos et al., 1981). Использование меченых нуклеотидов для измерения скорости первичной продукции привело к кардинальной переоценке роли микробных процессов в толще вод Мирового океана (Karl, 1980; Fuhrman, Azam, 1982).

Начали применяться собственно молекулярно-генетические методы для изучения морской нанобиоты. Начало современным геномным исследованиям нанобиоты было положено в тот момент, когда начали использовать рибосомальную РНК (р-РНК) для идентификации организмов (Stahl et al., 1984; Olsen et al., 1986) и маркерные последовательности р-РНК для идентификации отдельных клеток организмов и для оценки их филогенетических связей (DeLong et al., 1989).

Оказалось, что сама кодирующая последовательность р-РНК очень консервативна и почти не отличается у самых разных организмов. Но иницирующая последовательность (та, с которой начинается транскрипция – считывание информации) очень специфична. Например, в клетках человека может осуществляться синтез р-РНК человека, но не мыши или крысы. Такая специфичность связана с изменчивостью последовательности, находящейся у начала единиц транскрипции генов р-РНК, по обе стороны от сайта инициации. Изменчивость иницирующих последовательностей была детально изучена у близких видов лабораторных дрозофил, что позволило в дальнейшем использовать ее для идентификации самых разных видов исключительно молекулярно-генетическими методами. Идентификация прокариот молекулярными методами перевернула представления в микробиологии, поскольку показала, как велико разнообразие «некультивируемых» или разрушаемых при отборе проб организмов. В настоящее время каждый микроорганизм должен быть описан с учетом последовательностей в генах р-РНК. Эта процедура выполняется и без выделения организмов – путем анализа клонов (риботипов) в мегагеноме.

Подлинную эволюцию в молекулярно-генетических методах совершил разработанный в самом конце XX в. метод ПЦР – полимеразной цепной реакции, позволяющей практически в неограниченных количествах копировать последовательности нуклеиновых кислот. Использование принципиально нового метода привело к тому же эффекту, что и открытие микроскопа четыре столетия назад. В течение короткого времени генетически были выделены ранее неизвестные группы организмов: *Pelagibacter*, новые группы морских пелагических архей и мельчайших эукариот; было показано, что археи могут быть доминирующей группой в мезопелагиали отдельных районов Мирового океана (Schmidt et al., 1991; DeLong, 1992; Karner et al., 2001; Moon-van der Staay et al., 2001).

Дальнейшим развитием молекулярно-генетического подхода стало применение количественной ПЦР.

Это единственная возможность такой оценки всех групп нанобиоты, в том числе в принципе не культивируемых. Одним из первых образцов применения количественной ПЦР можно считать картирование распределения бактериопланктона в заливе Монтерей (Suzuki et al., 2001).

Накопленные данные позволили выдвинуть новую концепцию, названную метагеномикой, или экогеномикой. Согласно парадигме метагеномики в воде существуют и функционируют не виды, а гены, которые обеспечивают определенные метаболические пути. Вид можно рассматривать как временную комбинацию генов, а все разнообразие живых организмов можно считать одним метагеномом. В этом смысле современные взгляды многих биологов совпадают с биогеохимическим подходом Э. М. Галимова (Галимов, 2001), который на основе концепции упорядочения пришел к выводу, что биосфера – это «генный океан».

Методы молекулярной генетики позволяют понять, какие метаболические пути используются теми или иными организмами и почему различные виды населяют разные зоны Мирового океана. Примером применения метагеномики для описания и объяснения горизонтального распределения нанобиоты могут служить работы по альфа-протеобактериям. Многие из них живут преимущественно в прибрежной зоне. Геном одной из них, *Silicibacter pomeroyi*, кодирует ферменты, которые позволяют использовать не только растворенную органику, но и некоторые восстановленные соединения, обычные в прибрежных водах, – СО и S, – расширяя, таким образом, экологическую валентность вида (Moran et al., 2004).

Анализ р-РНК позволил выделить несколько новых групп бактерий и архей в морской воде, многие из них оказались массовыми. Совсем недавно начали изучать и эукариотный пикопланктон, обитающий в толще воды (Lopez-Garcia et al., 2001). Оказалось, что пикопланктон вносит очень большой вклад в продукцию и биомассу пелагических сообществ открытого океана, причем большинство видов – новые, принадлежащие к шести разным группам (Moon-van der Staay, 2001). Наиболее разнообразными и многочисленными на всех глубинах афотической зоны оказались 2 новые группы альвелят, родственных динофлагеллятам. Их роль в глубоководных сообществах оказалась велика (Антарктический полярный фронт – Lopez-Garcia et al., 2001).

Современные методы молекулярной генетики позволяют изменить представления о роли нанобиоты в морских экосистемах, об особенностях ее метаболизма и эволюции. Именно нанобиота главным образом определяет потоки вещества и энергии в океане. В первую очередь благодаря нанобиоте осуществляется рециклинг биогенных веществ, именно она обеспечивает функционирование детритной пищевой цепи, благодаря которой органическое вещество, в том числе растворенное, вновь вовлекается в

пищевые цепи океана. Эктоэнзимы, ассоциированные с бактериальными клетками, позволяют использовать для построения тел не только углерод растворенных газов, но и углерод низко- и высокомолекулярных органических соединений. Нанобиота играет существенную роль и в пастбищных цепях Мирового океана. Работы последнего десятилетия существенно расширили наши представления о роли прокариот в первичной продукции: как фотосинтетической у поверхности, так и хемосинтетической в зонах хемобиоса.

Мы почти ничего не знаем об археях Мирового океана. Они многочисленны и обеспечивают большую часть хемосинтетической продукции на гидротермах, но они найдены и в толще вод океана. Каково их разнообразие и роль здесь – остается непонятным.

Играя ключевую роль в процессах переноса органического вещества, нанобиота оказывает сильное влияние на равновесие парниковых газов в системе «океан – атмосфера», а значит – на климат нашей планеты. Причем климат и экосистемные процессы в океане, проходящие с участием нанобиоты, взаимосвязаны. В качестве примера можно привести наблюдения в северном субтропическом круговороте в Тихом океане в течение последних 40 лет. Было показано, что климатическая изменчивость Северной Пацифики, вызванная Эль-Ниньо – Южной осцилляцией, привела поначалу к относительно небольшим изменениям поверхностной стратификации океана и уменьшению подтока неорганического углерода из нижележащих слоев воды. В результате произошли кардинальные изменения в структуре микробных сообществ, увеличилась интенсивность фиксации атмосферного азота цианобактериями, а следовательно, изменились циклы основных биогенных элементов (Karl et al., 2001). В результате произошедших процессов первичная продукция планктонных сообществ, ограниченная до этого азотом, теперь, когда получили развитие азотфиксирующие цианобактерии, ограничена фосфором. Произошли значительные экосистемные перестройки, изменились трофические цепи. Следствием этого является изменение скорости захоронения углерода, что может привести к тому, с чего все началось: дальнейшим климатическим изменениям над акваторией.

Особую, пока еще до конца не осознанную роль в экосистемах играют вирусы. Это наиболее многочисленные и очень разнообразные биологические объекты, населяющие Мировой океан (Weinbauer, 2004; Breitbart et al., 2002). В океане довольно много РНК-содержащих вирусов, которые инфицируют все группы морских организмов – от бактерий до китов. Эти вирусы очень разнообразны, они включают и пикорнавирусы, и вирусы, поражающие членистоногих и растения (Culley et al., 2006). Но большинство морских вирусов – бактериофаги, поражающие гетеротрофных и автотрофных прокариот (бактерий и архей), которые доминируют в океане.

Значительная часть прокариотного сообщества всегда инфицирована вирусами. Количество вирусов в разных местообитаниях сильно варьирует, но связано с численностью прокариот, свидетельствуя о том, что большинство вирусов, найденных в природе, – фаги. Взаимоотношения между вирусами и прокариотами могут быть трех типов (Weinbauer, 2004):

- 1) хищник – жертва (лизирующие фаги);
- 2) паразитизма (лизогенные и умеренные вирусы);
- 3) мутуализм (некоторые формы лизогенных вирусов).

Смертность прокариот от вирусов сильно варьирует во времени и пространстве, показывая, что фаги являются важнейшим регулятором численности нанобиоты. Массовая смертность прокариот и соответственный выброс продуктов лизиса бактериальных клеток заметно влияют на микробные процессы и биогеохимические циклы (Weinbauer, 2004).

Фаги вместе с нанофлагеллятами – хищниками, питающимися бактериями, – регулируют численность прокариот, например в поверхностных водах на уровне $\sim 5 \times 10^5$ клеток/мл (Sano et al., 2004).

Очень мало известно о составе, разнообразии и распределении морских вирусов. Работы на эту тему появились только в последние год-два. В течение десятилетия были обследованы 68 биотопов из 4 районов Мирового океана (Angly et al., 2006). Было изучено 184 «вирома» – сообщества вирусов. Оказалось, что большинство найденных вирусов (более 91 %) – новые виды, видимо, облигатно живущие в море. Предположительное биоразнообразие вирусов – несколько сотен тысяч видов, которые распределены в море неравномерно: больше всего их в тропиках, меньше всего – в Арктике. Большинство найденных видов было распространено широко, но соотношения разных групп отличались в высоких и низких широтах. В Саргассовом море доминируют цианофаги, заражающие цианобактерии, и ранее неописанные фаги с одноцепочечной ДНК. В Арктике преобладают профаги – вирусы, встроенные в ДНК про- и эукариот. Тем не менее, региональное разнообразие вирусов может иметь тот же порядок величин (сотни тысяч видов), что и глобальное разнообразие. Это обеспечивается глобальным обменом вирусными геномами (виромами). Разнообразие виромов обеспечивается не внезапными инвазиями/выпадениями отдельных видов, а разным соотношением массовых видов.

Важнейшая роль нанобиоты в экосистемных процессах Мирового океана определяет ее воздействие на климатические процессы, а следовательно – на эволюцию биосферы.

Макроэволюционные процессы на нашей планете происходили с участием нанобиоты. Например, современные механизмы фотосинтеза эукариотного фитопланктона возникли в результате длительной коэволюции и обмена генами между геномом ядра и хлоропластов. Механизмы фотосинтеза менялись с

течением времени, обеспечивая качественно различные условия эволюции биосферы Земли (Falkowski et al., 2004).

Радикально меняются наши представления об эволюции нанобиоты. Механизмом изменения биоразнообразия выступают не последовательно возникающие и закрепляемые естественным отбором мутации, а горизонтальный перенос генов. Исследования геномов свидетельствуют о значительно более широком распространении горизонтального переноса генов вирусными частицами и другими факторами, чем это считалось ранее (DeLong, 2005; Lerat et al., 2005; Thompson et al., 2005). Свидетельства такого переноса хорошо известны в мире прокариот и множатся для мира эукариот. С точки зрения способности к горизонтальному переносу гены можно разделить на три группы (Woese, 2004):

- 1) космополитические, обеспечивающие приспособление к условиям существования (устойчивость к антибиотикам или тяжелым металлам, к экстремальным температурам/солености и т. п.)
- 2) определяющие пути метаболизма (наиболее подвержены горизонтальному переносу)
- 3) определяющие структуру клетки (наименее подвержены горизонтальному переносу)

Горизонтальный перенос в прокариотной биоте обеспечивается вирусными частицами – фагами. Они в значительной степени определяют эволюцию прокариот, причем тремя взаимодополняющими путями (Weinbauer, 2004.):

1. Профаги могут встраиваться в геномы прокариот, сильно меняя метаболизм и эволюцию хозяев. Встраиваясь в геномы представителей одних видов прокариот, профаги обеспечивают разнообразие метаболизма и эволюцию сразу нескольких возникших новых групп прокариот (Canchaya et al., 2003).
2. Фаги обеспечивают эволюцию микроорганизмов, осуществляя горизонтальный перенос генов между разными хозяевами; предполагается, что большинство офрановых рамок считывания (рамки, которые могут считываться и со смещением на 1 нуклеотид) в прокариотных геномах имеют вирусное происхождение. Офрановые последовательности быстро эволюционируют и кодируют белки, участвующие в метаболизме клетки. Скорее всего, офраны в геномах свободных микроорганизмов происходят от бактериофагов и периодически становятся значимыми для осуществления функций клетки (Daubin, Ochman, 2004).
3. Фаги контролируют эволюцию прокариот, уничтожая специфические виды. Например, ряд моделей Вольтерра–Лотки, названные «убить победителя», предсказывают, что как только один из видов прокариот становится слишком многочис-

ленным, хищник (его роль в данном случае играет вирус) уничтожает его и освобождает нишу для другого организма, устойчивого к вирусу (Thingstad, Lignell, 1997). Именно такие процессы могли породить необыкновенное разнообразие нанобиоты, наблюдаемое в современном океане (Thompson et al., 2005).

Показано, что вирусные частицы могут свободно перемещаться и осуществлять горизонтальный перенос генов между основными биотами. Например, вирусы из озер, морских осадков и почвы способны заражать морские микроорганизмы и размножаться в морской среде (Sano et al., 2004).

2. Эволюция структуры морских экосистем

Таким образом, нанобиота является важнейшим элементом морских экосистем с момента возникновения биосферы. Но биологическая структура океана претерпевала существенные изменения в ходе эволюции биосферы. Можно схематически рассмотреть, как менялась биологическая структура на ранних этапах эволюции.

На первый взгляд, описание палеосообществ, особенно экосистем архея и протерозоя, налагает слишком большие обязательства на авторов. Однако накопившаяся палеонтологическая информация, и даже в большей степени – успехи биологии моря и океанографии – наук, переживших бурный всплеск во второй половине XX в., – позволяют довольно уверенно реконструировать биологическую структуру Мирового океана и общий облик сообществ. Располагая обширной и разносторонней информацией об основных законах жизни современного океана и имея реперные точки в прошлом (палеонтологические остатки, данные палеоокеанографии и модели геологических и геохимических процессов), можно реконструировать древние и древнейшие сообщества. При этом оказывается, что «фантазия» реконструкторов имеет очень мало степеней свободы – слишком хорошо известны и сильны связи между био-, гидро-, и геохимическими процессами в океане.

Моря архея

В архее появились первые эпиконтинентальные водоемы. Морями в современном смысле этого слова их назвать нельзя, срединно-океанические хребты и континенты вздымались над ними многокилометровыми уступами. Моря архея были небольшими и относительно мелкими водоемами, разбросанными в углублениях океанической земной коры. Можно предполагать, что в теплом климате архея такие моря прогревались полностью, вода ветрами и волнами перемешивалась от поверхности до дна, пикно- и тер-

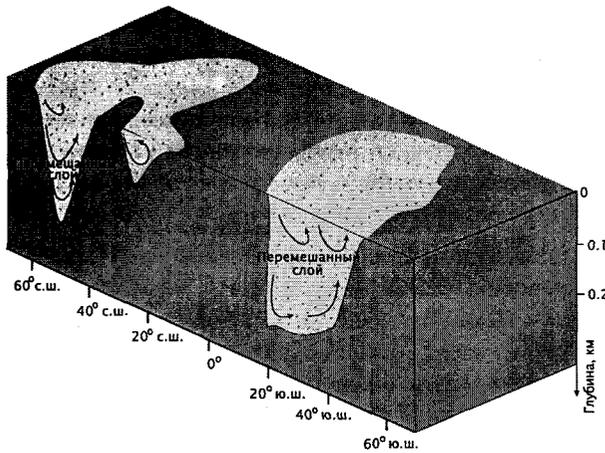


Рис. 1. Структура экосистемы океана в архее. Неглубокие хорошо перемешиваемые водоемы относительно равномерно заселены немногочисленными организмами (красные точки)

моклин не развивались. Жизнь, по всей вероятности, распределялась относительно равномерно во всей толще вод (рис. 1).

Первые достоверные следы древней морской нанобиоты относятся к периоду около 3 млрд лет назад. Находки мезоархейских (3,2–2,8 млрд лет) и неоархейских (2,8–2,5 млрд лет) кремневых микрофоссилий описаны в Индии, Западной Австралии и Южной Африке. В Индии они найдены в железорудной формации Бабабудан (2,9–2,8 млрд лет; Chadwick et al., 1997) и в серии Читрадурга надсерии Дарвар (2,9–2,6 млрд лет; Taylor et al., 1988).

Важные находки кремневых микрофоссилий описаны в Южной Африке из принадлежащей надсерии Трансвааль карбонатной формации Гамохоан, возраст которой 2516–2521 млн лет (Barton et al., 1994; Nelson et al., 1999). Эти микрофоссилии могут рассматриваться как остатки древних гормогониевых и хроококковых цианобактерий. В начале неоархея появились метанотрофные бактерии, требующих для своей жизнедеятельности как метан, так и кислород (Hayes et al., 1983; Hayes, 1994). В это же время получили широкое распространение углеродистые толщи (Des Marais, 1997). Примерно к этому периоду относятся стераны, имеющие возраст 2,72–2,76 млрд лет (Brocks et al., 1999; 2003). Это означает не только очень раннее появление эукариот, но и раннюю оксигенизацию биосферы, необходимую для биосинтеза стероидов (Knoll, 1999). Комплекс данных палеонтологии, седиментологии, палеобиохимии и изотопной геохимии позволяет утверждать, что к концу архея фотическая зона океана была заселена не только цианобактериями и аэробными гетеротрофными бактериями, но и мелкими эукариотами (Сергеев и др., 2007). Переходная зона между аноксической и аэрированной частями пелагиали была населена микроаэрофильными гетеротрофными прокариотами, включая, вероятно, и метанотрофные бактерии. Данные об остатках анаэробных прокариот архея пока отсут-

ствуют, однако есть основания предполагать их активную роль в глобальном биогеохимическом цикле (Сергеев и др., 2007).

В архее прокариоты и первые эукариоты формировали две основные экологические группы, которые хорошо известны и сегодня: автотрофы (цианобактерии и часть бактерий) и гетеротрофы (остальные бактерии). Рассмотрим, как они могли быть распределены по вертикали и горизонтали.

Неглубокие архейские моря (глубиной от десятков до нескольких сотен метров) в жарком климате архея должны были хорошо перемешиваться. При этом вряд ли существовали какие-либо значительные вертикальные градиенты параметров морской среды, кроме одного, но очень важного – света. В мелководных морских бассейнах архея господствовали условия фотической зоны и лишь с середины архея появились афотические зоны пелагиали и бентали.

Есть все основания полагать, что в архейских морях в поверхностном эвфотическом слое ведущую роль играли цианобактерии. Эти организмы и поныне составляют заметную часть планктона, особенно в тропических малопродуктивных областях. Там, даже при недостатке биогенных элементов, они процветали из-за своей способности связывать молекулярный атмосферный азот. По всей видимости, в морях архея при отсутствии конкуренции со стороны эукариотных водорослей цианобактерии были широко распространены.

Однако их общая биомасса вряд ли была высокой. Связано это с двумя факторами. Во-первых, обширные эпиконтинентальные моря архея и начала раннего протерозоя отличались низким содержанием фосфора, железа и ряда других важных биогенных элементов (Федонкин, 2003, 2004), обусловленным ограниченными поступлениями продуктов выветривания с суши, которая в значительной мере была сложена мантийными породами (Семихатов и др., 1999).

Во-вторых, в сравнительно мелководных морских бассейнах при весьма интенсивных приливно-отливных течениях трудно ожидать устойчивой стратификации вод, тогда как стратификация поверхностных вод является одним из важных факторов, способствующих наращиванию биомассы продуцентов (Верещака, 2003). Кроме того, у цианобактерий эффективность генерации кислорода фотосинтетическими пигментами, улавливающими свет, существенно ниже, чем у эукариотных микроводорослей.

Ниже эвфотического слоя вплоть до дна простиралась зона полного доминирования гетеротрофных бактерий. При этом растворенные неорганические соединения обеспечивали энергией хемолитотрофов (архей и прокариот), а растворенная органика и опускающийся сверху детрит – хемоорганотрофов. По-видимому, в придонных слоях, где повышалась концентрация органических веществ, увеличивалась и концентрация гетеротрофных прокариот.

Возможным примером относительно глубоководных (по меркам архея) экосистем могут быть биоты ганфлинтского типа. Здесь представлены как прокариоты, так и эукариоты. К первым относятся *Gunflintia* и *Animikia* (вероятно, остатки цианобактерий или железокисляющих бактерий – Knoll, 1996), *Huroniospora* (остатки клеток хроококковых цианобактерий или акинет – Cloud, 1976; Hofmann, Schopf, 1983; Lanier, 1989), а также *Leptoteichos* и *Corumbococcus* (цианобактерии). Эукариотная нанобиота представлена микроорганизмами разнообразной формы – Edhorn, 1973; Kazmerchak, 1975). В толще воды сформировались древние планктонные сообщества – Knoll et al., 1978; Strother, Tobin, 1987).

На мелководьях архейских морей и океанов доминирующую роль, безусловно, играли цианобактериальные маты, развивавшиеся на поверхности осадков. Важнейшим свидетельством таких сообществ являются строматолиты. Как показали исследования, строматолиты могут образовываться в результате жизнедеятельности не только цианобактерий, но и термофильных зеленых серных бактерий типа *Chloroflexus* (Doemel, Brock, 1974; Knoll, 1979; Walter et al., 1980), которые могли существовать в зонах архейского кремнеаккумуляции, связанных с гидротермальной деятельностью. При переходе от палеоархейских к мезо- и особенно к неоархейским отложениям наблюдается увеличение количества, мощности и морфологического разнообразия строматолитовых формаций (Сергеев и др., 2007).

Первые рифостроители в бентосных микробных экосистемах (серия Стипрок), в которых можно предполагать присутствие цианобактерий (Сергеев и др., 2007), появились ~3,0 млрд лет назад. Несомненные цианобактерии в строматолит-образующих бентосных экосистемах появились около 2,55 млрд лет назад (надсерия Трансвааль), а вероятно и 2,75–2,68 млрд лет назад (серия Фортескью – Сергеев и др., 2007).

Около 2,3 млрд лет назад в результате экстенсивной трансгрессии в ряде регионов возникли обширные мелководные карбонатные платформы и произошла крупнейшая в раннем протерозое латеральная экспансия бентосных цианобактериальных экосистем (Семихатов и др., 1999). Примерно в это же время развивалась уникальная по масштабам положительная аномалия $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ (Melezhik, Fallick, 1994) и соответствующее значительное увеличение интенсивности захоронения органического вещества (Des Marais et al., 1992). Однако в это время не наблюдается существенного увеличения таксономического разнообразия микро- и нанобиоты (Сергеев и др., 2007).

Глубоководные донные сообщества, связанные с афотическими слоями океана, появились только в позднем архее, когда его глубины около 3 млрд лет назад превысили 200 м. Палеонтологическая летопись свидетельствует, что дно архейских водоемов было покрыто рыхлыми осадками. Осадки были пронизаны бактериями и полисахаридными пленками, играю-

щими огромную роль при фиксации осадка. Следует подчеркнуть определенную условность разделения бактериоценов пелагиали и бентали в афотической зоне, поскольку вследствие турбулентного перемешивания и приливных течений частицы детрита вместе с населяющей их биотой могли многократно переноситься из верхнего слоя осадков в толщу воды и обратно. Бактериальное население и полисахаридные пленки рыхлых осадков афотической зоны играли огромную роль при фиксации осадка и его дальнейшего диагенеза.

Несколько особняком стоят гидротермальные сообщества архея. В связи с исключительно высокой тектонической активностью Земли в рифтовых зонах архейской океанической коры происходили излияния колоссальных объемов базальтовых и коматитовых лав. В тех местах, где гребни срединно-океанических хребтов перекрывались водами морских бассейнов, появлялись активные гидротермальные источники типа современных «черных курильщиков», и вокруг них формировались гидротермальные сообщества.

Первые гидротермальные сообщества имеют возраст ~3,2 млрд лет (массивные сульфиды кратона Пилбара), ~3,3–3,5 млрд (кремни формаций Хуггенот, Кромберг и Шварткоппи). В качестве продуцентов в этих сообществах могли выступать фотосинтезирующие цианобактерии (во многих случаях глубина невелика и света достаточно), а также хемосинтезирующие археи и бактерии, в качестве деструкторов – бактерии и миксотрофные цианобактерии. Особенно много таких источников возникло в позднем архее, 2,6–3,1 млрд лет назад, когда все гребни срединно-океанических хребтов оказались покрыты океаническими водами и впервые возник мелководный, но единый Мировой океан. Развивающиеся вблизи гидротермальных источников хемосинтетические бактериальные сообщества стали важным компонентом архейских экосистем.

Моря протерозоя (до рифея)

На рубеже архея и протерозоя структура морской биоты претерпела радикальные изменения. Прежде всего это было связано с резким снижением средней температуры атмосферы и, следовательно, – океанических вод: от +50–60° С до +8–10° С. Климатической реакцией на это событие стало развитие наиболее грандиозного Гуронского ледникового покрова на сформировавшемся тогда суперконтиненте – Монгее. Кроме того, после эпохи позднеархейского железорудного накопления общая концентрация свободного кислорода в атмосфере превысила точку Пастера, после чего стали возможны метаболические процессы, характерные для современных эукариот. Палеонтологические данные свидетельствуют о том, что первые эукариоты действительно появились примерно в это время. Брукс с соавторами (Brooks et al.,

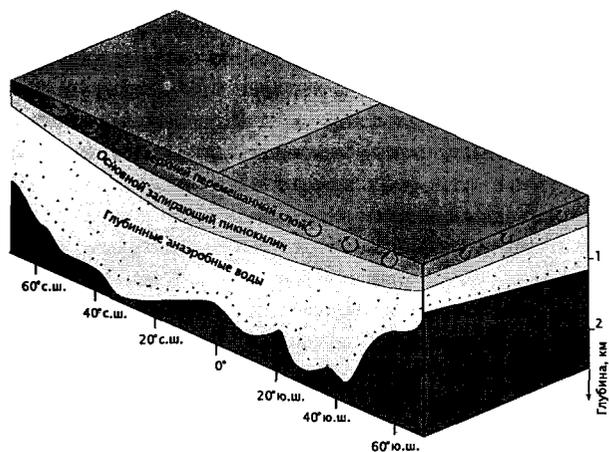


Рис. 2. Структура экосистемы океана в раннем протерозое. Глубокий стратифицированный океан создает условия для локальных сгущений жизни на поверхности и в отсутствие глобального океанического конвейера – анаэробные условия на глубинах. Ниже запирающего пикноклина жизнь немногочисленна и распределена относительно равномерно со сгущениями в придонном слое (красные точки)

1999) нашел стеролы (эти соединения биотического происхождения пока известны только из клеточных стенок эукариот) в отложениях около 2,7 млрд лет тому назад.

Во второй половине раннего протерозоя поверхность океанов перекрыла гребни срединно-океанических хребтов, и существовавшие до того отдельные водоемы слились в единый Мировой океан. Следы этих событий являются уникальные отложения железорудных формаций, одновременно образовавшиеся практически на всех древних щитах. В это время глубина Мирового океана значительно возросла и превысила 1 км. По-видимому, в это же время появилась и стратификация океана, сходная с современной: верхний перемешанный слой толщиной порядка десятков и первых сотен метров, слой основного пикно- и термоклина и глубоководная часть. Толщина этих слоев менялась в зависимости от географической широты и климата, от колебаний уровня океана, циркуляции его вод и т. п. Донные сообщества, видимо, принципиально отличались друг от друга только своим расположением либо в фотической, либо в афотической зоне. Таким образом, можно предполагать, что в конце раннего протерозоя уже существовал верхний перемешанный слой пелагиали, основной пикноклин и глубоководная зона пелагиали (рис. 2).

Общее похолодание климата, особенно выраженное в период Гуронского оледенения, должно было привести к уменьшению толщины верхнего перемешанного слоя и к появлению хорошо выраженного сезонного термоклина. Существует три необходимых условия образования высокой первичной продукции: (1) свет, (2) биогенные элементы и (3) устойчивая стратификация вод, не позволяющая клеткам продуцентов покидать фотический слой. Устойчивая стра-

тификация океана в летний период впервые появилась в протерозое, что могло привести к интенсивным продукционным процессам, маловероятным в архее.

Есть все основания полагать, что общая биомасса продуцентов по сравнению с археем значительно увеличилась как за счет повышения стратификации толщи воды, так и в результате появления новых эукариотных таксонов, занявших новые экологические ниши (например, более глубокие горизонты воды в связи с совершенствованием фотопигментов). Общая продукция фитопланктона также значительно увеличилась, особенно в весенне-летний период в высоких широтах.

Отмершие клетки и растворенное органическое вещество были источником питания бактериоценоза и микоценоза верхнего перемешанного слоя. Так как первичная продукция повысилась, должна была увеличиться и общая биомасса гетеротрофной биоты. Отсутствие многоклеточных фитофагов, совершающих вертикальные миграции или образующих быстро тонущие фекальные пеллеты, приводило к уменьшению потока органического вещества на глубины. В любом случае это было менее 20 % от новообразуемого вещества – современной величины потока из эвфотической зоны.

Слой основного термоклина должен был характеризоваться повышенными градиентами плотности, что приводило к повышению концентрации детритных частиц и ассоциированной с ними микрофлоры. Детритные частицы в отсутствие фитофагов в массе представляют собой хлопьевидную или нитевидную взвесь, которая оседает медленнее, чем пеллеты современного зоопланктона. Это приводит к тому, что концентрация детрита и скорость деструкционных процессов на единицу объема могли быть достаточно высокими.

Глубоководная зона пелагиали располагалась под слоем основного термоклина и занимала основной объем океана. Из-за крайне низкого потока детрита с поверхности и отсутствия интерзональных мигрантов общее количество органического вещества и ассоциированной микрофлоры должно было быть крайне низким.

Эукариотные водоросли не могут самостоятельно фиксировать атмосферный азот и зависимы от концентрации нитратов и, в меньшей мере, фосфатов. Поэтому в связи с их возможным доминированием в планктоне увеличилась зависимость планктонных сообществ от концентрации биогенов. Можно предполагать, что вследствие устойчивой стратификации воды в низких широтах наблюдалось полное вовлечение биогенных элементов в ткани продуцентов, и общая продукция фитопланктона была понижена. Можно предполагать существование относительно олиготрофных сообществ в тропических областях протерозойских морей (после Гуронского оледенения).

В умеренных и приполярных бассейнах сообщества могли быть, напротив, более продуктивны.

Появились сезонные циклы в развитии сообществ, вследствие чего общая схема вертикального распределения жизни, описанная выше, могла нарушаться. Зимой при пониженном освещении (в высоких широтах – в том числе и из-за льдов) и активном перемешивании столба воды продукция фитопланктона падала, в это время клетки переходили в фазу покоя (предполагается, что многочисленные в те времена акритархи – покоящиеся стадии динофлагеллят). Весной-летом при увеличении солнечной радиации и возникновении сезонного термоклина продуктивность акваторий возрастала. В это время, по всей вероятности, были обычны цветения цианобактерий и одиночных/колониальных планктонных водорослей. Отмирающие клетки и жидкие выделения давали обильное количество детрита и растворенного органического вещества. В протерозое в высоких широтах, по-видимому, существовали несбалансированные сообщества, в которых продукция резко превышала деструкцию. Синтезированное во время массового цветения фитопланктона новое органическое вещество не могло быть полностью минерализовано и захоранивалось в осадках. Захоронение осадков могло иметь вид сезонных пульсаций. Отметим, что абсолютные величины биомассы и продукции фитопланктона в протерозое должны быть выше, чем в архее. Очень вероятно, что обширные отложения органического вещества, характерные для протерозоя, быть связаны именно с несбалансированными продукционными циклами экосистем протерозойских морей.

С появлением настоящих больших океанов должны были возникнуть первые проявления зональности, связанной с близостью континентов, – то, что мы сегодня называем циркумконтинентальной зональностью. Так как существенную долю продуцентов составляли одноклеточные эукариотные водоросли, можно ожидать повышения общей биомассы вблизи континентов и возникновение неритических областей по следующим причинам. Во-первых, на небольших глубинах, сравнимых с толщиной верхнего перемешанного слоя, рециклинг биогенных элементов происходил более интенсивно. Органическое вещество осадков не уходило на долгое время из оборота, так как после минерализации донными бактериями могло легко возвращаться в поверхностные воды вследствие турбулентного перемешивания вод, вызванного ветрами, течениями, приливами. Во-вторых, можно предполагать, что многие одноклеточные водоросли (те же акритархи), особенно в высоких широтах, во время покоящейся стадии опускались на дно, что характерно для современных неритических видов. Так появился настоящий неритический планктон, жизненный цикл которого уже был связан с прибрежными мелководьями.

По мере увеличения глубины, особенно над материковыми склонами, происходило уменьшение общей продукции и биомассы раннепротерозойских сообществ. Вполне возможно, что над срединно-океа-

ническими хребтами общая биомасса опять несколько увеличивалась за счет гидротермальной микрофлоры.

Моря рифея и фанерозоя

В рифее–фанерозое появляются и эволюционируют все группы животного и растительного мира, Мировой океан приобретает современную биологическую структуру, а морские экосистемы – современный облик.

Настоящая колонизация океана эукариотами, видимо, произошла тогда, когда многоклеточные организмы, оторвавшись от сравнительно ограниченных по площади прибрежных мелководий, заселили толщу вод океана (пелагиаль), что благодаря потоку мертвой органики из толщи воды позволило донным животным увеличивать биомассу и биоразнообразие во все более глубоких областях океана. Важнейшую роль в колонизации океана эукариотами играла эволюция трофических цепей. В основе трофических цепей лежат продуценты и потребляющие их простейшие.

Первой, еще в докембрии, сформировалась детритная трофическая цепь: детрит и растворимый С → бактерии → голые жгутиковые → медузы (Pomeroy, 1974).

Следы первых пелагических животных – медуз и близких групп – известны из докембрийских осадков. Кораллы с их пелагическими личинками появились несколько позже – в ордовике. Все эти группы кишечнополостных сохранились до настоящего времени. Совершенно очевидно, что это верхний трофический уровень сообществ, в который должны были входить первичные продуценты и представители предыдущего трофического уровня (простейшие). Неясно, кто в то время составлял промежуточное звено между хищниками и первичными продуцентами. Хотя уже в нижнем кембрии такой группой были крупные простейшие и низшие ракообразные (например, остракоды). Пелагические сообщества кембрия (500–400 млн лет) сформировались настолько, что на основных трофических уровнях оказались дожившие до нашего времени группы организмов: Суанопфусаеа, Rhodophусаеа и голые жгутиковые зеленые водоросли (т. е. про- и эукариоты) в качестве продуцентов, простейшие и Coelenterata (медузы) – в качестве вершины трофической пирамиды.

Параллельно с детритной, но с некоторым запозданием, происходило формирование пастбищной трофической цепи: водоросли → ракообразные → хищники.

Видимо, сначала появились водоросли с пигментами, улавливающими «голубую» часть спектра, – хлорофиллом «с» и перидином. Это позволило увеличить толщину эвфотического слоя, утилизировать большую часть световой энергии и интенсифицировать продукционные процессы. Одновременно увеличивается количество и разнообразие ракообразных.

В девоне возникает мощная вспышка растительно-ядных ракообразных, их было больше, чем в современном океане. Это дало возможность появиться на вершине трофической пирамиды новой группе – рыбам. Для их жизнедеятельности требуется больше энергии, чем для господствовавших до того времени хищных малоподвижных кишечнополостных.

В девоне и раннем меле водоросли расширяют спектр фотосинтетических пигментов (хлорофилл + фукоксантин) и продолжают усиливать свою защитную оболочку, и в меле (100 млн лет) доминируют диатомеи с защитной оболочкой из кремния. Это, в свою очередь, ведет к появлению ракообразных с кремневыми коронками на мандибулах (копеподы и зуфаузииды), способных разгрызть прочную оболочку диатомей. Кроме кремневых «зубов», для этого нужна сильная мускулатура, сопутствующие ей системы органов и укрупнение размеров. В качестве основных потребителей этой высококалорийной белковой пищи выступают подвижные и сильные рыбы (несколько трофических уровней), и 100 млн лет назад царство рыб полностью ликвидирует доминирование желетелых. Вершину пирамиды сейчас создают крупные хищные рыбы (акулы) и крупные млекопитающие, вернувшиеся с суши в воду (киты).

В современном океане существуют обе пищевые цепи, в разные сезоны и в разных районах относительная роль каждой из них в сообществах меняется. В целом в Мировом океане ведущую роль играют пастбищные цепи. Но интересно, что при подавлении человеком пастбищной пищевой цепи (перелов рыб, загрязнение, эвтрофикация) в экосистемах вновь на первое место выходит детритная пищевая цепь, и вместо рыб возникают скопления медуз. Такие явления широко известны во многих прибрежных акваториях и внутренних морях. Структура экосистем таким образом возвращается к своему более древнему состоянию.

По мере увеличения глубины океанов и возникновения основных таксонов зукариот облик Мирового океана постепенно приближался в современному. Вертикальное, широтное и циркумконтинентальное распределение жизни приобретало современные черты (рис. 3), описанные во многих монографиях и учебниках.

Если в дорифейских морях в пелагиали можно было выделить только единую глубоководную зону под основным пикноклином, то позднее обособились бати- и абиссопелагиаль. Увеличивались глубины и происходила диверсификация фауны, вследствие чего постепенно образовалась характерная граница на глубине около 3 км между бати- и абиссопелагическими сообществами. То же самое происходило и с афотической зоной бентали: образование батальных, абиссальных и, при достаточной глубине желобов, хадальных сообществ. Причины границ многократно обсуждались в литературе, можно отметить, что они связаны с условиями осадконакопления, величиной

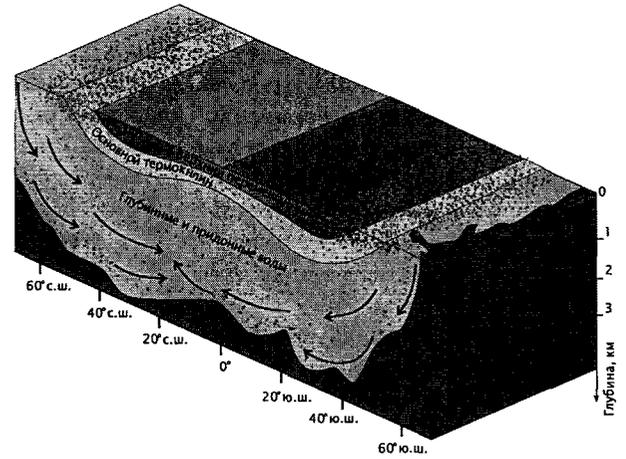


Рис. 3. Структура экосистемы океана в рифее-фанерозе. Биологическая структура современного типа со сгущениями жизни у поверхности, особенно во фронтальных приполярных зонах (красные точки), и придонном слое. Глобальный океанический конвейер функционирует, обеспечивая оксигенизацию глубинных слоев океана

потока органического вещества с поверхности и экономией энергетических ресурсов.

Отдельно отметим, что, согласно общепринятому мнению, главной ареной эволюции в палеозое стали мелководья эпиконтинентальных морей, т. е. верхняя сублитераль. Именно с этой зоной связывают появление большей части новых таксонов.

Разумеется, вертикальная зональность могла периодически нарушаться вследствие развивающихся анаэробных условий на глубине. Только в результате оледенения в конце каменноугольного периода великий океанический конвейер заработал на полную мощность, и кислород стал поступать на глубины в количестве, достаточном для их полноценного заселения. Однако иная ситуация складывалась в теплые эпохи на Земле, например в середине мелового периода, когда полностью отсутствовали оледенения. В такие периоды полностью прекращалось перемешивание океанических вод и в глубоководных котловинах океана тогда возникала стагнация и сероводородное заражение придонных вод, сопровождаемое накоплением сапропелевых илов. Естественно, в такие периоды погибала вся глубоководная бентосная фауна. При наступлении нового ледникового периода заселение бентали и формирование бентосных сообществ фактически происходило заново.

3. Современные гидротермы – мост в прошлое биосферы

Рассмотренная выше эволюция морских экосистем – лишь схема, требующая реального наполнения. В рамках программы «Эволюция биосферы» были проведены экспедиционные исследования, сбор и молекулярно-генетические анализы проб, собранных в

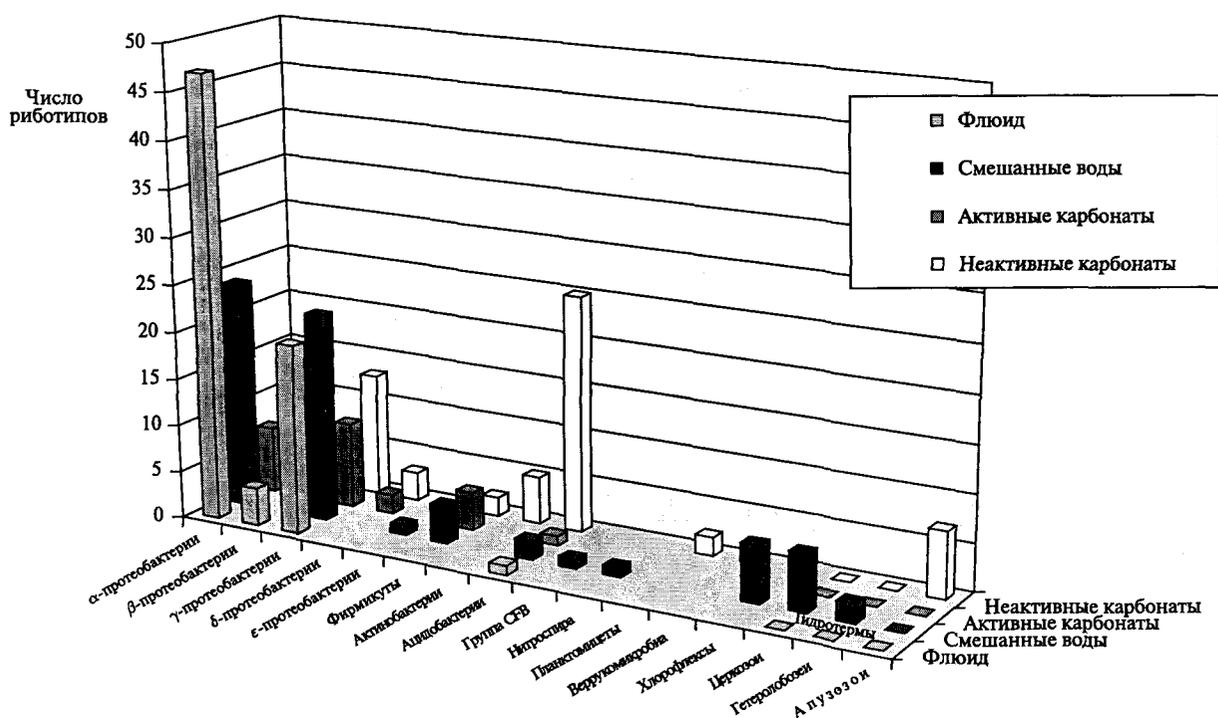


Рис. 4. Разнообразие прокариотной нанобиоты поля Лост Сити

различных районах Мирового океана. Методика сбора и анализа описана в статье (Lopez-Garcia et al., 2007).

В качестве примера приведем описание состава и структуры нанобиоты современных гидротермальных полей. Очень велико таксономическое разнообразие архей и прокариот – наиболее древнего компонента земной биосферы. Только на одном поле Лост Сити архей и прокариоты представлены шестнадцатью крупными таксонами (рис. 4). Рассмотрим основные характеристики наиболее важных групп.

Археи

К этой группе принадлежат одноклеточные организмы, лишённые ядра, следовательно – прокариоты. Археи похожи на остальных прокариот по строению клетки и метаболизму, но существенно отличаются особенностями базовых молекулярно-генетических процессов: транскрипции и трансляции. Характер этих процессов, в частности инициации и элонгации, сближает архей с эукариотами. Последние исследования (Giovannoni, Stingl, 2005) показали, что археи широко распространены в морской воде, составляя до 40 % микробной биомассы. Они принадлежат к нескольким генетически обособленным группам, большинство из них «некультивируемо» и детали их метаболизма неизвестны.

Crenarchaeota

Исследования показали, что это наиболее многочисленная морская групп архей, встречается как в толще воды, так и в осадках, важна как один из ос-

новных продуцентов планктонных сообществ (DeLong, 1992). Кренархеоты широко распространены в фоновых (негидротермальных) сообществах, способны фиксировать атмосферный азот (Könneke et al., 2005). На Лост Сити группа представлена в тех биотопах, которые были наименее подвержены влиянию гидротермальной активности, в зоне «неактивных карбонатов».

Euryarchaeota

Включают метаногенов, галобактерий, термофильных анаэробов и аэробов. Традиционно выделяют 3 основные экологические группы архей:

- 1) галофилы – живут в водах повышенной солёности;
- 2) метаногены – предпочитают анаэробные биотопы, выделяют в ходе метаболизма метан;
- 3) термофилы – обитают в местах с повышенной температурой.

Большинство эвриархеот Лост Сити принадлежат к группе ANME, они термофилы, обнаружены в пористых карбонатах в точке выхода гидротермального флюида.

Бактерии

Alphaproteobacteria

Эта группа включает большинство фотосинтезирующих бактерий, хотя метаболизм их может быть разнообразным. Среди альфа-протеобактерий встре-

чаются симбионты растений и паразиты (риккетсии). На Лост Сити альфа-протеобактерии были весьма многочисленными, встречались во всех пробах, но больше всего их найдено в толще воды, особенно – в зоне гидротермального флюида.

Betaproteobacteria

Включают несколько групп облигатных или факультативных анаэробов с самым разным метаболизмом, некоторые хемолитотрофы (*Nitrosomonas*), некоторые фотосинтезирующие (*Rhodocyclus* и *Rubrivivax*), есть паразиты. На Лост Сити встречены только в гидротермальном флюиде.

Gamma proteobacteria

Представители этой группы имеют разный метаболизм, сюда относится большинство паразитов. Как и альфа-протеобактерии, гамма-протеобактерии на Лост Сити были весьма многочисленными, встречались во всех пробах, но преобладали в толще воды.

Deltaproteobacteria

Включают как аэробных, так и анаэробных бактерий, окисляющих сульфаты (*Desulfovibrio*, *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfonema*) и серу (*Desulfurotonas*). В небольших количествах группа найдена на Лост Сити, где встречается только в карбонатах.

Epsilon proteobacteria

Подавляющее большинство – симбионты или паразиты, живущие в пищеварительном тракте животных. Единственный риботип, обнаруженный в толще воды, видимо, вел именно такой образ жизни (например, в кишечнике копепода).

Firmicutes

Очень эврибионтная группа, включает большинство грамположительных бактерий, многие группы образуют эндоспоры, чрезвычайно устойчивые к экстремальным условиям. Включают как анаэробов, так и облигатных/факультативных аэробов, бывают фотосинтезирующими. На Лост Сити встречаются везде, кроме гидротермального флюида.

Actinobacteria

Большинство актинобактерий – аэробы, но есть и анаэробы. В наземных биотопах преобладают в почве, где играют важную роль в разложении органического вещества, в особенности хитина и целлюлозы. На Лост Сити они играют аналогичную роль, встречаясь только в старых карбонатах без видимой гидротермальной активности, покрытых органическим осадком.

Acidobacteria

Малоизученная, недавно выделенная группа ацидофильных бактерий. Как и актинобактерии, играют роль, аналогичную актинобактериям на Лост Сити, встречаясь только в старых карбонатах.

CFB

Это аббревиатура большой группы грамотрицательных анаэробных бактерий («*Cytophaga – Flavobacterium – Bacteroides*»). Большинство представителей группы – деструкторы органического вещества, хотя известны и комменсалы кишечного тракта.

Nitrospirae

Грамотрицательные азотфиксирующие организмы, единственный риботип обнаружен в толще воды над Лост Сити.

Planctomycetes

Эта генетически изолированная группа не имеет оперонов, характерных для других бактерий, в геноме много генов, общих с эукариотами. Планктомицеты имеют сложный жизненный цикл с чередованием неподвижных клеток, от которых отпочковываются подвижные особи, снабженные жгутиком, плавающие в толще воды, а затем оседающие и дающие начало новому поколению. На Лост Сити встречено 2 риботипа на неактивных карбонатах.

Verrucomicrobia

Включают симбионтов беспозвоночных, но большинство – свободноживущие виды, выделенные из воды и почвы. На Лост Сити встречено 2 риботипа на неактивных карбонатах.

Chloroflexi

Группа бактерий, осуществляющих фотосинтез, но без выделения кислорода. Имеют хлоросомы с зеленым пигментом. Обычно нитчатые формы, передвигающиеся «бактериальным скольжением». Факультативные аэробы. Встречена только в толще воды над Лост Сити, куда, по видимости, занесены набегающим течением.

Эукариоты

Таксономическое разнообразие эукариот на гидротермах не уступает разнообразию архей и прокариот (рис. 5). Рассмотрим основные характеристики наиболее важных групп.

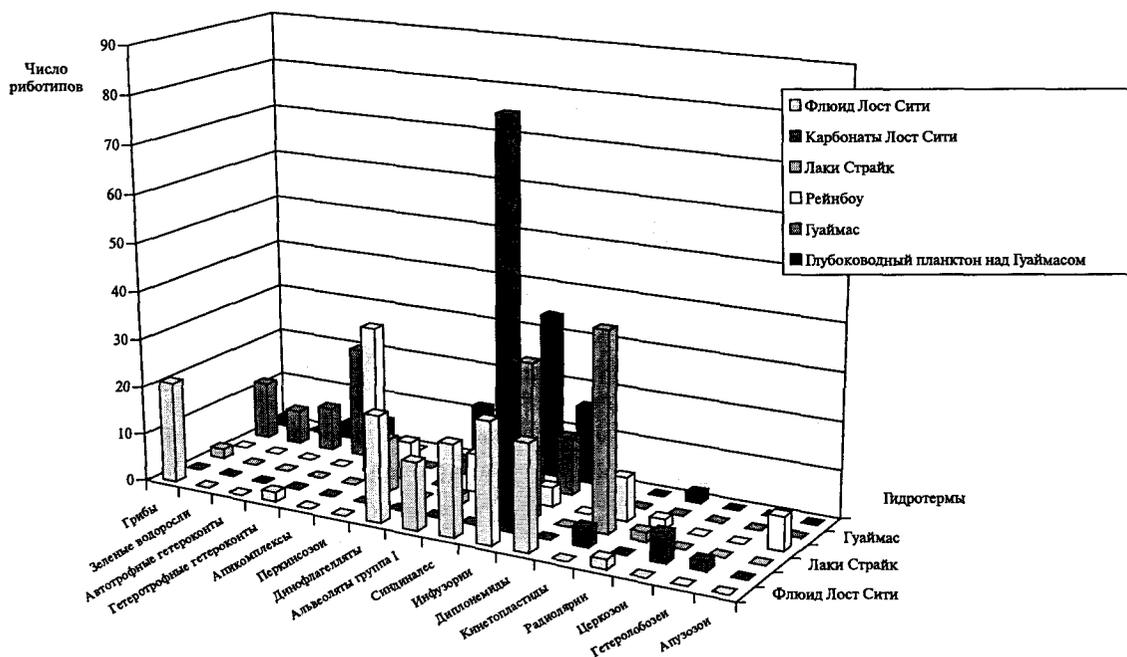


Рис. 5. Разнообразие гидротермальной эукариотной нанобиоты

Грибы

Грибы оказались неожиданно разнообразными, причем обнаружены представители только высших грибов – аскомицетов и базидиомицетов. Аскомицеты представлены *Aureobasidium pullulans* и видами, близкими к нему. Базидиомицеты представлены группой, которая не культивируется, но обнаружена в других геотермальных системах: гидротермах Гуаймас и Лаки Страйк, наземных холодных геотермальных системах (грязевых вулканах Патерно на Сицилии и в Богемии). Грибы найдены и в Тихом, и в Индийском океанах, как в глубоководном планктоне, так и в окрестностях гидротерм, как в толще воды, так и на дне. По всей видимости, грибы более многочисленны и играют в водных экосистемах значительно более важную роль, чем считалось ранее.

Metazoa

Генетические анализы показывают значительное разнообразие многоклеточных животных: губок, кишечнорастворимых, нематод, полихет и копепод. Эти животные обычны в исследованных областях, а их яйца и личинки легко могли попасть в пробы и привести к положительному результату генетического анализа.

Гетероконты и зеленые водоросли (различные группы жгутиконосцев) представлены как авто-, так и гетеротрофами. Автотрофные гетероконты разнообразны как в толще воды, так и в осадках в районе поля Гуаймас, что неудивительно ввиду малых глубин, на которых возможен фотосинтез. Гетеротрофные гетероконты были достаточно разнообразны в Тихом

океане, а на атлантических гидротермах представлены единственным риботипом – эндемиком гидротермальных областей, адаптированным к жизни в районах с недостатком кислорода. Он родственен осмотротфным лабиринтулидам и траустохитридам.

Альвеолаты представлены несколькими крупными группами организмов:

- **Инфузории** – наиболее массовая группа глубоководной нанобиоты, ее представители в значительных количествах встречаются во всех исследованных биотопах. В окрестностях гидротерм инфузории очень многочисленны и разнообразны, представлены многие таксономические группы. Обнаружены представители трех классов инфузorios: Hypotrichea, Spirotrichea и Oligohyphmenophorea. Больше всего инфузorios обнаружено в пористых карбонатах Лост Сити, где они, по всей видимости, «пасутся» на богатых прокариотных лугах. Исключением служат инфузorios, близкие к *Cohnilembus*, которые живут в кишечном тракте многих беспозвоночных.
- **Споровики** встречаются на гидротермах Гуаймас и Рейнбоу только на субстрате и представлены единственным риботипом.
- **Perkinsozoa**. Эта небольшая группа одноклеточных паразитирует на двустворчатых моллюсках. Перкинсозои довольно многочисленны на тех гидротермах, где встречаются колонии батимодиолобов: на гидротермах Рейнбоу и Лаки Страйк, на Лост Сити они не найдены.
- **Syndinales**. Эту группу одноклеточных обычно включают в состав динофлагеллят, но генетически они образуют группу более высокого ранга,

равного рангу динофлагеллят. Представители этой группы паразитируют на беспозвоночных, группа хорошо представлена и на гидротермах (Гуаймас, Рейнбоу, Лост Сити), и в глубоководном планктоне – там, где многочисленны их жертвы. На Лост Сити найдены как паразиты многоклеточных беспозвоночных, преимущественно копепод (виды, генетически близкие *Hematodinium* и *Syndinium*), так и паразиты инфузорий, динофлагеллят и радиолярий (виды, генетически близкие к роду *Amoebophrya*).

- *Динофлагелляты* на гидротермах разнообразны, встречаются как в окрестностях тихоокеанских (Гуаймас), так и атлантических (Лост Сити) гидротерм. Динофлагелляты представлены, по всей видимости, в основном гетеротрофными видами.
- *Alveolata группа I* выделена только на основании молекулярно-генетических данных, морфологически эти организмы остаются неописанными, образ их жизни остается неизвестным. Тем не менее эта группа очень разнообразна и встречается в значительных количествах на всех исследованных гидротермах, как в Тихом, так и в Атлантическом океане. По всей вероятности, она вообще характерна для глубоководных экосистем.

Euglenozoa представлены двумя классами: Diplonemida и Kinetoplastida. Третий класс Euglenida на гидротермах не найден.

- *Диплонемиды* довольно редки и найдены только в толще воды как в Тихом океане, так и в Атлантическом возле гидротермы Лост Сити. На Лост Сити они представлены либо родом *Rhynchopus*, либо группой DH148-EKB1, описанной только генетически из различных глубоководных биотопов (с глубин 1000–3000 м).
- *Кинетопластиды*, наоборот, населяют поверхность осадков, распространены более широко чем диплонемиды, найдены на всех исследованных атлантических гидротермах. На Лост Сити лучше всего представлены бодониды, в частности роды *Neobodo* и *Ichthyobodo*. Как и инфузории, эти жгутиконосцы способны «пасись» на прокариотных матах.

Радиолярии обнаруживаются на глубинах регулярно, но в очень небольшом количестве. Найденная на Лост Сити группа далека от основных филогенетических ветвей радиолярий.

Cercozoa – одна из наиболее богатых видами группа жгутиконосцев. Один из представителей группы близок к гетеротрофному жгутиконосцу *Massisteria marina*, выделенному с нескольких гидротермальных полей Тихого океана. Видимо, этот жгутиконосец – эндемик гидротерм (Atkins et al., 2000). Остальные группы церкозой с Лост Сити соответствуют либо Haplosporidia – паразитам креветок, либо Chlorarachniophyta – миксотрофным жгутиконосцам.

Heterolobosea – группа широко распространенных свободноживущих амёбовидных простейших, выделенных только на основании строения р-РНК. Эта группа редка на глубинах, найдена только на гидротерме Лост Сити.

Нанобиота формирует структурированные микросообщества, приуроченные к определенным микробиотопам: зоне активного флюида, зоне смешения флюида и окружающих вод и т. п. Организмы формируют достаточно сложные трофические цепи. В качестве примера рассмотрим трофические цепи гидротермального поля Лост Сити (Северная Атлантика).

В основе трофической цепи Лост Сити лежат метанотрофы двух типов (рис. 4):

- аэробные метанотрофные протеобактерии;
- эвриархеоты (группа ANME), окисляющие метан в анаэробных условиях в симбиозе с дельтапротеобактериями.

На гидротермах роль эвриархеот не так велика, как на других гидротермальных полях, зато большое значение имеют метанотрофные протеобактерии. Отметим удивительный факт: практически в одном микробиотопе (объем карбонатной пробы менее 1 см³) одновременно происходит и аэробное, и анаэробное окисление метана.

Сообщества архей и прокариот образуют бактериальные маты, принизывающие пористые карбонаты в районах истечения гидротермального флюида. На этих матах пасутся инфузории, кинетопластиды и гетеролобозеи, причем основную массу консументов первого порядка, а возможно и поедающих их хищников, составляют инфузории.

Гидротермальный флюид высачивается из карбонатов, образуя в углублениях донного рельефа «лужи», которые представляют собой совершенно другой биотоп. К этому биотопу привязаны специфические группы: диплонемиды и гетеротрофные альвеоляты – динофлагелляты и «группа I». Эти группы, а также инфузории, в значительном количестве проникающие сюда из карбонатов, потребляют взвешенных во флюиде метанотрофных протеобактерий. Возможно, часть инфузорий ведет хищный образ жизни; они, а также паразитическая группа синдиналес составляют следующий трофический уровень.

Зона смешения флюида и окружающих водных масс представляет собой еще один микробиотоп. Энергетическую основу сообществ составляет аллохтонная фотосинтетическая органика эвфотического слоя. Здесь встречаются представители эндемичных гидротермальных групп нанобиоты (альфа- и гамма-протеобактерии, динофлагелляты, инфузории), но доминирует пелагический многоклеточный планктон, в первую очередь копеподы. Заметные количества грибов, играющих роль редуцентов органического вещества, необязательно связано с гидротермальной деятельностью. В зоне смешения они могут находить дополнительный источник хемосинтетической орга-

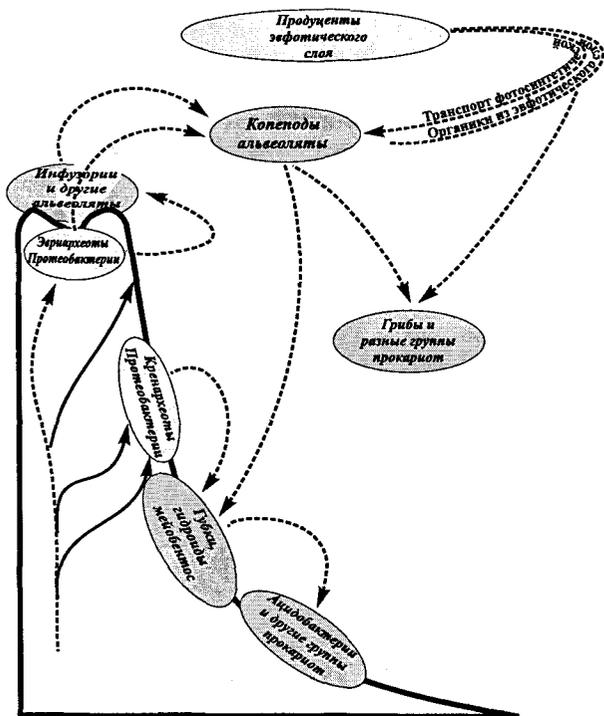


Рис. 6. Схема трофических цепей на поле Лост Сити

ники, который, однако, вряд ли является жизненно необходимым, так как на глубинах около 800 м достаточно органики фотосинтетического происхождения.

Карбонаты в неактивных участках постройки – еще один биотоп, который испытывает незначительное влияние гидротермальной деятельности. По всей видимости, здесь преобладают процессы деструкции, хотя сочащийся сквозь пористые карбонаты флюид делает возможным продукционные процессы. Разнообразие продукционных и деструкционных метаболических путей определяет максимальное разнообразие прокариот, наблюдаемое именно в этой зоне. Большинство эукариот даже на уровне нанобиоты – представители многоклеточных животных, ориентированные на питание проносимым мимо аллохтонным планктоном.

На поле Лост Сити существуют 2 трофические цепи (рис. 6):

- (1) основанная на аллохтонной органике фотосинтетического происхождения, приносимой набегающим течением, и сформированная преимущественно многоклеточными животными;
- (2) основанная на автохтонной органике хемосинтетического происхождения, создаваемой гидротермальными прокариотами и археями, и сформированная преимущественно одноклеточными организмами.

Таким образом, результаты, полученные методом генетического анализа нанобиоты, дают непротиворечивые результаты, хорошо согласующиеся с нашими представлениями о биогеохимических процессах на гидротермах. В тех случаях, когда результаты мож-

но проверить независимыми методами, наблюдается хорошее соответствие. В частности, распределение многоклеточных животных в толще воды и на дне полностью соответствует той картине, которая получается с использованием визуальных наблюдений или стандартных методов сбора планктона или бентоса. Картина распределения одноклеточных животных соответствует как немногочисленным литературным данным, так и общим экологическим принципам.

Лост Сити – экспериментальная площадка, позволяющая анализировать процессы, происходящие в биосфере миллиарды лет назад, когда биосфера была либо чисто прокариотной, либо в основном прокариотной с небольшой примесью мелких примитивных эукариот. Детальные исследования современной прокариотной биоты показывают, что, как правило, сообщества представляют собой консорции с немногочисленными видами-эдификаторами. В качестве примера можно привести анализ биоразнообразия и годовой динамики прибрежного бактериопланктона, который, как оказалось, на 99 % состоял из единственного вида-эдификатора *Vibrio splendidus* (Thompson et al., 2005). причем существует около тысячи генетически различающихся аллелей, концентрация каждой из которых очень невысока (в среднем менее 1 клетки на мл). Аллельные последовательности почти не повторяются, распределены мозаично как в пространстве, так и во времени и, вероятно, экологически нейтральны. Другой пример – исследование методом ВГС естественной ацидофильной бактериальной биопленки, которая тоже представляла собой консорцию с малым числом доминирующих видов (Tyson et al., 2004).

Считается, что прокариоты с момента своего возникновения и расцвета в архее–протерозое вряд ли сильно изменились (Заварзин, 2006), это утверждение можно с небольшими оговорками применить и к одноклеточным эукариотам. На гидротерме Лост Сити наблюдаются и аэробные, и анаэробные условия, таким образом моделируется и кислородная, и бескислородная атмосфера. Моделью могут служить сообщества, населяющие пористые карбонаты и сообщества гидротермального флюида. Кроме того, можно считать, что сообщества поровых карбонатов Лост Сити в значительной степени похожи на так называемую подповерхностную биосферу, существующую под поверхностью Земли в значительной степени автономно. Подповерхностная биосфера гипертермофилов может контактировать с обычной биосферой, например в зоне гидротерм (Заварзин, 2006).

Работы проведены в зоне выхода подповерхностной биосферы, которая, как считается, сохранилась почти неизменной со времен архея/протерозоя. Поэтому полученные выводы с высокой вероятностью относятся не только к современным, но и к древним нанобиотным экосистемам.

Во-первых, нанобиота может формировать вполне полноценную трофическую цепь. Именно такие

трофические цепи были характерны для ранних этапов эволюции биосферы Земли. Автохтонная хемосинтетическая трофическая цепь гидротермального поля Лост Сити сформирована только одноклеточными организмами – археями, про- и эукариотами.

Во-вторых, в прокариотной биосфере преобладают продуценты-бактерии, архей относительно немного. В определенных экстремальных условиях (высокая температура, другой состав флюида), которые могли локально наблюдаться на Земле ранее, роль архей, в первую очередь эвриархеот, резко возросла.

В третьих, в качестве консументов или хищников выступают одноклеточные эукариоты, прежде всего – альвеолаты (более конкретно – инфузории) и отдельные группы жгутиконосцев. До появления эукариот роль хищника – ограничителя численности продуцентов скорее всего играли вирусные частицы (их и сейчас в морской воде на порядок больше, чем бактерий).

Ранняя прокариотная биосфера скорее всего была крайне неоднородной. Были локальные биотопы, условия в которых сильно отличались от фоновых. Например, с момента возникновения фотосинтеза (граница архей/протерозоя?) смогли появиться микробиотопы со 100%-м насыщением кислородом, по крайней мере в дневное время, как это происходит в современных цианобактериальных матах. Значит, эукариотная нанобиота могла появиться уже в это время, хотя до точки Пастера в планетарных масштабах было еще очень далеко. Уже в это время могли появиться настоящие трофические цепи, аналогичные тем, что наблюдаются на Лост Сити. Другой пример «точечности» в распределении нанобиоты – это тот впервые обнаруженный факт, что практически в одном микробиотопе (объем карбонатной пробы менее 1 см³) на Лост Сити одновременно происходит и аэробное, и анаэробное окисление метана. Значит, пространственные масштабы этих малосовместимых процессов составляют доли миллиметра.

Литература

- Верещака А. Л.* (2003) Биология моря. М.: Научный мир. 192 с.
- Галимов Э. М.* (2001) Феномен жизни: между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М.: URSS, 254 с.
- Заварзин Г. А.* (2006) Составляет ли эволюция смысл биологии // Вестник Российской АН. Т. 76. С. 522–543.
- Семихатов М. А., Раабен М. Е., Сергеев В. Н. и др.* (1999) Биотические события и положительная аномалия карбонатного углерода 2,3–2,06 млрд лет назад // Стратиграфия. Геол. корреляция. Т. 7. № 5. С. 3–27.
- Сергеев В. Н., Семихатов М. А., Федонкин М. А., Вейс А. Ф., Воробьева Н. Г.* (2007) Основные этапы развития докембрийского органического мира: сообщение 1. Архей и ранний протерозой // Стратиграфия. Геол. корреляция. Т. 15. № 2. С. 25–46.
- Федонкин М. А.* (2003) Сужение геохимического базиса жизни и эвкарриотизация биосферы: причинная связь // Палеонтол. журнал. № 6. С. 33–40.
- Федонкин М. А.* (2004) Изменение доступности металлов и эвкарриотизация биосферы в докембрии // Современные проблемы геологии. М.: Наука. С. 426–447
- Angly F. E., Felts B., Breitbart M. et al.* (2006) The Marine Viromes of Four Oceanic Regions // PLOS Biology. Vol. 4. P. 1–15.
- Atkins M. S., Teske A. P., Anderson O. R.* (2000) A survey of flagellate diversity at four deep-sea hydrothermal vents in the Eastern Pacific Ocean using structural and molecular approaches // J. Eukaryot Microbiol. Vol. 47. P. 400–411.
- Bergh O., Borsheim K. Y., Bratbak G., Heldal M.* (1989) High abundance of viruses found in aquatic environments // Nature. Vol. 340. P. 467–468.
- Breitbart M., Salamon P., Andresen B., Mahaffy J. M., Segall A. M., Mead D., Azam F., Rohwer F.* (2002) Genomic analysis of uncultured marine viral communities // Proc Natl Acad Sci U S A. Vol. 99. P. 14250–14255.
- Brocks J. J., Buick R., Logan G. A., Summons R. E.* (2003) Composition and syngeneity of molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Pilbara Craton, Western Australia // Geochim. Cosmochim. Acta. Vol. 67. № 22. P. 4289–4319.
- Brocks J. J., Logan G. A., Buick R., Summons R. E.* (1999) Archean molecular fossils and the early rise of eukaryotes // Science. Vol. 285. P. 1033–1036.
- Canchaya C., Proux C., Fournous G., Bruttin A. and Brüswow H.* (2003) Prophage Genomics // Microbiology and Molecular Biology Reviews. Vol. 67. P. 238–276.
- Chadwick B., Vasudev V. N., Hegde G. V.* (1997) The Dharwar Craton, Southern India, and its Late Archean plate tectonic setting: current interpretation and controversy // Proc. Indian Acad. Sci. (Earth and planet. sci.). Vol. 106. № 4. P. 249–258.
- Cloud P. E.* (1976) Beginnings of biospheric evolution and their biogeochemical consequences // Paleobiology. Vol. 2. № 3. P. 351–387.
- Culley A. I., Lang A. S., Suttle C. A.* (2006) Metagenomic analysis of coastal RNA virus communities // Science. Vol. 312. P. 1795–1798.
- Daubin V., Ochman H.* (2004) Bacterial genomes as new gene homes: the genealogy of ORFans in *E. coli*. // Genome Res. Vol. 14. P. 1036–1042.
- DeLong E. F.* (2005) Microbial community genomics in the ocean // Nature Rev. Microbiol. Vol. 3. P. 459–469.
- DeLong E. F., Wickham G. S., Pace N. R.* (1989) Phylogenetic stains: ribosomal RNA-based probes for the identification of single cells // Science. Vol. 243. P. 1360–1363.
- DeLong E. F.* (1992) Archaea in coastal marine environments // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. Vol. 89. P. 5685–5689.
- Des Marais D. J.* (1997) Isotopic evolution of the biogeochemical carbon cycle during the Proterozoic Eon // Organic Geochemistry. Vol. 27. № 5–6. P. 185–193.
- Des Marais D. J., Strauss H., Summons R. E., Hayes J. M.* (1992) Carbon isotope evidence for the stepwise oxidation of the Proterozoic environments // Nature. Vol. 359. № 5382. P. 605–609.

- Doemel W. N., Brock T. D. (1974) Bacterial stromatolites: origin and lamination // *Science*. № 184. P. 1083–1085.
- Edhorn A. S. (1973) Further investigations of fossils from the Animikie, Thunder Bay, Ontario // *The Geol. Ass. Canada, Proceedings*. Vol. 25. P. 37–66.
- Falkowski P. G., Katz M. E., Knoll A. H., Quigg A., Raven J. A., Schofield O. and Taylor F. J. R. (2004) The evolution of modern eukaryotic phytoplankton // *Science*. Vol. 305. P. 354–360.
- Fuhrman J. A., Azam F. (1982) Thymidine incorporation as a measure of heterotrophic bacterioplankton production in marine surface waters // *Mar. Biol.* Vol. 66. P. 109–120.
- Giovannoni S. J., Stingl U. (2005) Molecular diversity and ecology of microbial plankton // *Nature*. Vol. 437. P. 343–348.
- Giovannoni S. J., Britschgi T. B., Moyer C. L., Field K. G. (1990) Genetic diversity in Sargasso Sea bacterioplankton // *Nature*. Vol. 345. P. 60–63.
- Hayes J. M. (1994) Global methanotrophy at the Archean-Proterozoic transition // S. Bengtson (ed.). *Early Life on Earth*. New York: Columbia Univ. Press. P. 220–236.
- Hayes J. M., Kaplan I. R., Wedeking K. W. (1983) Precambrian organic geochemistry, preservation of the record // J. W. Schopf (ed.). *Earth's earliest biosphere: its origin and evolution*. Princeton: Princeton Univ. Press. P. 93–134.
- Hobbie J. E., Daley R. J., Jasper S. (1977) Use of NucleporeTM filters for counting bacteria by fluorescence microscopy // *Appl. Environ. Microbiol.* Vol. 33. P. 1225–1228.
- Hofmann H. J., Schopf J. W. (1983) Early Proterozoic microfossils / J. W. Schopf (ed.). *Earth's earliest biosphere: its origin and evolution*. Princeton: Princeton Univ. Press. P. 321–360.
- Jobb G., von Haeseler A., and Strimmer K. (2004) TREEFINDER: a powerful graphical analysis environment for molecular phylogenetics // *BMC Evol. Biol.* Vol. 4. P. 18.
- Johnson P. W., Sieburth J. M. (1979) Chroococcoid cyanobacteria in the sea: a ubiquitous and diverse phototrophic biomass // *Limnol. Oceanogr.* Vol. 24. P. 928–935.
- Karl D. M. (1980) Cellular nucleotide measurements and applications in microbial ecology // *Microbiol. Rev.* Vol. 44. P. 739–796.
- Karl D. M., Bidigare R. R., Letelier R. M. (2001) Long-term changes in plankton community structure and productivity in the North Pacific Subtropical Gyre: The domain shift hypothesis // *Deep-Sea Res. II*. Vol. 48. P. 1449–1470.
- Karner M. B., DeLong E. F., Karl D. M. (2001) Archaeal dominance in the mesopelagic zone of the Pacific Ocean // *Nature*. Vol. 409. P. 507–510.
- Kazmerchak J. (1975) Devonian and modern relatives of the Precambrian Eosphera: Possible significance for early eukaryotes // *Lethaia*. Vol. 9. P. 39–50.
- Knoll A. H. (1979) Archean photoautotrophy: some alternatives and limits // *Origins of life*. Vol. 9. № 3. P. 313–324.
- Knoll A. H. (1996) Archean and Proterozoic paleontology // J. Jansonius, D. C. McGregor (eds.). *Palynology: principles and applications*. Amer. Assoc. stratigraphic palinologists Foundation. Vol. 1. P. 51–80.
- Knoll A. H. (1999) A new molecular window on Early Life // *Science*. Vol. 285. P. 1025–1026.
- Knoll A. H., Barghoorn B. S., Awramik S. M. (1978) New microorganisms from the Aphebian Gunflint Iron formation, Ontario // *J. Paleontol.* Vol. 52. № 5. P. 976–992.
- Könneke M., Bernhard A. E., de la Torre J. R., Walker C. B., Waterbury J. B., and Stahl D. A. (2005) Isolation of an autotrophic ammonia-oxidizing marine archaeon // *Nature*. Vol. 437. P. 543–546.
- Lanier W. P. (1989) Interstitial and peloidal microfossils from the 2.0 Ga Gunflint Formation: implication for the paleoecology of the Gunflint stromatolites // *Precambrian Res.* Vol. 45. № 3. P. 291–318.
- Lerat E., Daubin V., Ochman H., Moran N. A. (2005) Evolutionary origins of genomic repertoires in bacteria // *PLoS Biol.* Vol. 3. P. 130.
- López-García P., Rodríguez-Valera F., Pedrós-Alió C., and Moreira D. (2001) Unexpected diversity of small eukaryotes in deep-sea Antarctic plankton // *Nature*. Vol. 409. P. 603–607.
- López-García P., Vereshchaka A., and Moreira D. (2007) Eukaryotic diversity associated with carbonates and fluid-seawater interface in Lost City hydrothermal field // *Env. Microbiol. M.* № 2. P. 546–554.
- Melezhik V. A., Fallick A. E. (1994) A world-wide 2.3–2.06 Ga-old positive $\delta^{13}\text{C}$ anomaly as a phenomenon in relation to the Earth's major paleoenvironmental changes // *Min. Mag.* Vol. 58A. № 6. P. 593–594.
- Moon-van der Staay S. Y., De Wachter R., Vault D. (2001) Oceanic 18S rDNA sequences from picoplankton reveal unsuspected eukaryotic diversity // *Nature*. Vol. 409. P. 607–610.
- Moran M. A., Buchan A., González J. M. et al. (2004) Genome sequence of *Silicibacter pomeroyi* reveals adaptations to the marine environment // *Nature*. Vol. 432. P. 910–913.
- Olsen G. J., Lane D. J., Giovannoni S. J., Pace N. R., Stahl D. A. (1986) Microbial ecology and evolution: a ribosomal RNA approach // *Annu. Rev. Microbiol.* Vol. 40. P. 337–365.
- Paul J. H., Sullivan M. B., Segall A. M., Rohwer F. (2002) Marine phage genomics // *Comp. Biochem. Physiol. B Biochem. Mol. Biol.* Vol. 133. P. 463–476.
- Philippe H. (1993) MUST, a computer package of Management Utilities for Sequences and Trees // *Nucleic Acids Res.* Vol. 21. P. 5264–5272.
- Pomeroy L. R. (1974) The ocean's food web, a changing paradigm // *BioScience*. Vol. 24. P. 499–504.
- Ronquist F., Huelsenbeck J. P. (2003) MrBayes 3: Bayesian phylogenetic inference under mixed models // *Bioinformatics*. Vol. 19. P. 1572–1574.
- Sano E, Carlson S, Wegley L, Rohwer F. (2004) Movement of viruses between biomes // *Appl. Environ. Microbiol.* Vol. 70. P. 5842–5846.
- Schmidt T. M., DeLong E. F., Pace N. R. (1991) Analysis of a marine picoplankton community by 16S rRNA gene cloning and sequencing // *J. Bacteriol.* Vol. 173. P. 4371–4378.
- Stahl D. A., Lane D. J., Olsen G. J., Pace N. R. (1984) Analysis of hydrothermal vent-associated symbionts by ribosomal RNA sequences // *Science*. Vol. 224. P. 409–411.
- Strother P. K., Tobin K. (1987) Observations on the genus *Huroniospora*: implications for the paleoecology of the Gunflint microbiota // *Precambrian Res.* Vol. 36. № 3. P. 323–333.

- Suzuki M. T., Preston C. M., Chavez F., DeLong E. F.* (2001) Quantitative mapping of bacterioplankton populations in seawater: field tests across an upwelling plume in the Monterey Bay // *Aquat. Microb. Ecol.* Vol. 24. P. 117–127.
- Taylor P. N., Chadwick B., Friend C. R. L. et al.* (1988) New age data on the geological evolution of Southern India. Workshop on the deep continental crust of Southern India // *J. Geol. Soc. Ind.* Vol. 33. № 1. P. 155–157.
- Thingstad T. F., Lignell R.* (1997) Theoretical models for the control of bacterial growth rate, abundance, diversity and carbon demand // *Aquat. Microb. Ecol.* Vol. 13. P. 19–27.
- Thompson J. R., Pacocha S., Pharino C. et al.* (2005) Genotypic diversity within a natural coastal bacterioplankton population // *Science*. Vol. 307. P. 1311–1313.
- Tyson G. W., Chapman J., Hugenholtz P. et al.* (2004) Community structure and metabolism through reconstruction of microbial genomes from the environment // *Nature*. Vol. 428. P. 25–26.
- Venter J. C., Remington K., Heidelberg J. F. et al.* (2004) Environmental genome shotgun sequencing of the Sargasso Sea // *Science*. Vol. 304. P. 58–60.
- Walter M. R., Buick R., Dunlop J. S. R.* (1980) Stromatolites 3400–3500 Ma old from the North Pole area, Western Australia // *Nature*. Vol. 284. № 5755. P. 443–445.
- Waterbury J. B., Watson S. W., Guillard R. R. L., Brand L. E.* (1979) Widespread occurrence of a unicellular marine, planktonic, cyanobacterium // *Nature*. Vol. 277. P. 293–294.
- Weinbauer M. G.* (2004) Ecology of prokaryotic viruses // *FEMS Microbiol. Rev.* Vol. 28. P. 127–181.
- Woese C. R.* (2004) A New Biology for a New Century // *Microbiology and Molecular Biology Reviews*. Vol. 68. P. 173–186.
- Yayanos A. A., Dietz A. S., Van Bostel R.* (1981) Obligately barophilic bacterium from the Mariana Trench // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. Vol. 78. P. 5212–5215.

ЭВОЛЮЦИЯ И РАЗВИТИЕ МОРСКОЙ БИОТЫ В ПАЛЕОЗОЕ ПОД ВЛИЯНИЕМ АБИОТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

М. С. Бараш

Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН
barashms@yandex.ru

Рассмотрение развития биоты в связи с изменениями абиотических факторов показывает, что длительные интервалы без резких изменений среды, в условиях трансгрессии, активной гидродинамики и разнообразия экологических ниш способствуют увеличению биоразнообразия и количества организмов. Сокращение биоты вызывается быстрым изменением условий, особенно многократной сменой противоположных тенденций (трансгрессия – регрессия, потепление – похолодание и др.). Кроме того, отрицательное влияние оказывают однозначно вредные для развития организмов события, такие как глобальное развитие аноксии в океанах, мощные излияния трапповых базальтов и вулканизм, столкновение Земли с космическими телами. Особенно ярко выявляется воздействие различных факторов во время биотических кризисов. Абиотические факторы развития биоты определяются тремя фундаментальными причинами – земными (тектоникой, вулканизмом), орбитальными и космическими. Во многих случаях эти причины и определяемые ими факторы действовали одновременно или близко в геологическом масштабе времени. Поскольку причинно-следственная связь между ними определенно отсутствует, можно полагать, что на крупномасштабные изменения природной среды Земли влияют более общие космические факторы, находящиеся вне пределов Солнечной системы.

Введение

На протяжении палеонтологической летописи выявляются увеличения и сокращения биоразнообразия, причем преобладает первый процесс (Benton, 1995) (рис. 1).

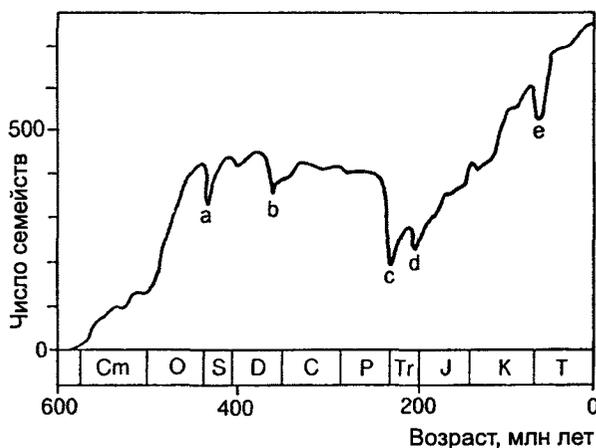


Рис. 1. Возрастающее число семейств морских животных в фанерозое, прерываемое пятью главными событиями массового вымирания (по (Raup, Sepkoski, 1982), с изменениями)

В настоящей работе приведены те материалы и гипотезы о причинах этих процессов, которые автор считает более обоснованными. Естественно, опущены детали событий, материалы по геологическим разрезам, проблемы стратиграфической корреляции и др. Главное внимание было сосредоточено на этапах наиболее значительных изменений в развитии морской биоты палеозоя и на связанных с ними абиотических событиях.

Интервалы большего или меньшего сокращения биоразнообразия географически охватывали разные площади – от регионального до глобального масштаба. Закономерность общего поступательного развития биоты нарушилась лишь один раз, когда гигантское массовое исчезновение конца перми (рубежа палеозоя и мезозоя) отбросило биоразнообразие примерно на 250 млн л. н. на уровень начала ордовика.

Установлены эпизоды массового исчезновения, или вымирания, организмов. Эти эпизоды представляют наибольший интерес, так как их детальное изучение дает возможность выявить абиотические факторы, которые влияли или могли повлиять на развитие биоты. Сепковски (Sepkoski, 1986) определяет массовое исчезновение как существенное увеличение количества исчезновений (вымираний), которое претерпели более чем один широко географически распространенный высокий таксон в течение относительно короткого интервала геологического времени, в результате которого имеет место по крайней мере временное сокращение биоразнообразия. Большую не-

Исследования проведены при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 18 «Проблемы зарождения биосферы Земли и ее эволюции». Автор искренне благодарен академику Э. М. Галимову и доктору биологических наук А. Л. Верещак за ценные замечания.

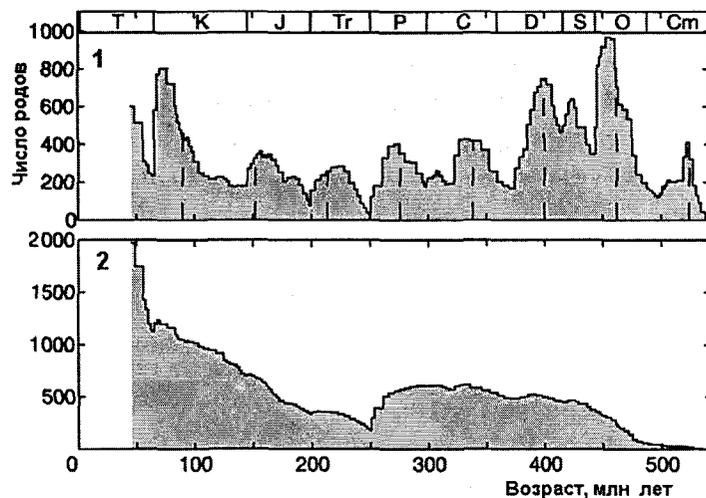


Рис. 2. Разнообразие «коротко живших» (1) и «долго живших» родов морских организмов (2) (по (Rohde, Muller, 2005), с изменениями)

определенность представляет понятие «короткого интервала». Для древних эпох часто невозможно определить, произошли ли эпизоды сильных изменений биоразнообразия за 100 или за 100 000 лет. Если длительность эпизода может быть сведена к нескольким тысячам лет, он считается катастрофическим. Предполагается, что вымирание может считаться массовым, если географическая площадь, на которой имеются соответствующие палеонтологические свидетельства, имеет субглобальный масштаб.

Великий французский палеонтолог Жорж Кювье был первым ученым, пришедшим в начале XIX в. к выводу о массовых исчезновениях. С другой стороны, Чарльз Лайелль и его сторонники, находившиеся под влиянием эволюционных идей Ч. Дарвина, их отрицали и объясняли крупные фаунистические изменения в геологической летописи стратиграфическими перерывами. Более столетия представления «эволюционистов» превалировали над представлениями «катастрофистов». Однако в середине XX в. новая геологическая информация и, прежде всего, данные о событиях в конце пермского периода снова привлекли внимание к идее о массовых исчезновениях. Кроме наиболее заметных событий в конце палеозоя и мезозоя, в течение фанерозоя были выявлены новые интервалы сильных и быстрых изменений состава семейств морских организмов: в конце ордовика, в позднем девоне и триасе, и другие менее значительные события массовых вымираний в течение фанерозоя.

Для выяснения возможной периодичности колебаний биоразнообразия Роде и Мюллер (Rohde, Muller, 2005) разделили 36 380 родов морских организмов фанерозоя, приведенных в сводке Сепковского (2002) на две группы – «коротко живших» (менее 45 млн лет) и «долго живших» (более 45 млн лет). Для первой группы статистическая обработка показала хорошо выраженную периодичность в 62,3 млн лет и менее выраженную – в 140 млн лет. Долго жившие виды показали минимум около 250 млн лет – в конце перм-

ского периода (рис. 2). Периодичность может отражать и седиментационные процессы, влияющие на сохранность фоссилий.

Авторами рассмотрено семь факторов, которые могли повлиять на выявленные циклы. Четкая периодичность $\delta^{18}\text{O}$, связанная с оледенениями и климатическими колебаниями, близка к циклам 140 млн лет. Вулканическая активность показывает слабо выраженную цикличность около 60 млн лет. Спектральный анализ колебаний $\delta^{13}\text{C}$, отражающий биопродуктивность, не показывает корреляции с периодами 62 и 140 млн лет. Экстремальные положения уровня моря иногда соответствуют некоторым экстремумам обоих циклов, однако эта связь неустойчива. Возраст ударных кратеров не показывает какой-либо периодичности, однако ясно, что большинство кратеров неизвестно. Не показывают такие периодичности и возраста геологических формаций. Сообщалось о 143-миллионлетней периодичности возраста метеоритов, которая приписывалась колебаниям космического облучения. Итак, если связь периодичности 140 млн лет с колебаниями климата, оледенений и космического облучения может быть реальной, то гораздо более явная периодичность около 62 млн лет пока не нашла объяснения.

События массовых исчезновений по-разному затрагивали различные группы организмов, представляющие бентос или планктон, тропические или внутритропические, узко или широко распространенные и т. д. Это показывает различие причин этих катастроф.

Развитие организмов в палеозое и абиотические факторы

Еще до фанерозоя, непосредственно перед мощной вспышкой развития биоты в раннем кембрии (≥ 540 млн л. н.), в венде произошло массовое вымирание. Оно затронуло акритархов и эдиакар. Предполагается, что акритархи представляли стадию цист

в жизненном цикле планктонных водорослей. Эдиакары (*Ediacara*) – группа организмов, частично относимых к медузоидам – крупным организмам (до 1 м) с мягким телом, которые были найдены в сублиторальных терригенных фациях. К этой группе относят также организмы, по микроскопической структуре сходные с лишайниками, следы организмов лепесткообразной формы. Предполагается, что вымирание было вызвано трансгрессионно-регрессионным циклом изменения уровня моря и сопутствующей аноксией, что привело к сокращению площади мелководных областей обитания организмов (*Hallam*, 1989). Стратиграфические перерывы у границы венда и кембрия, показывающие падение уровня моря, имеют глобальное распространение. Регрессия была следствием тектонических движений, которые вызвали образование рифтов и аккрецию плит.

Кембрий

В интервале 570–510 млн л. н. в конце протерозоя и в раннем кембрии морские организмы испытали значительное эволюционное обновление при изменении условий среды (*Babcock*, 2005). Появилось множество новых животных. Это событие получило название «кембрийского взрыва». В раннем кембрии, 542–513 млн л. н. (здесь и далее данные абсолютного возраста приводятся по (*Gradstein et al.*, 2004)), произошла очень быстрая диверсификация биоты, длившаяся не более 15 млн лет. Так, рифообразующие археоциаты представлены в это время уже 240 родами, мягкотелые организмы – 120 родами. У границы венда и кембрия возникли по крайней мере четыре группы организмов с минеральными раковинами: артроподы, моллюски, хиалиты и брахиоподы, а также организмы со спикулами, зубами и др. Появились кальцифицирующие микроорганизмы (*Knoll et al.*, 1993), роющие организмы («илоеды»), трилобиты. Началось накопление органогенных известняков, органический субстрат создал благоприятные условия для накопления зернистых фосфоритов. Среди биологических факторов важным фактором эволюции стало появление хищников.

Биологические изменения происходили в условиях глобальных физических и химических изменений. При распаде протерозойского суперконтинента высокие скорости спрединга и роста срединно-океанских хребтов вызвали экспансию океана, трансгрессию. Дополнительную роль при затоплении материковых площадей сыграло таяние протерозойских ледниковых щитов. Затопление повысило скорость эрозии и изменило химический состав вод океана. Возникновение новых экологических ниш вызвало появление новых видов. Важным фактором было насыщение вод Мирового океана кислородом вследствие развития растений, что создало предпосылки для развития и диверсификации многоклеточных животных. Этот переход особенно выразителен благо-

даря массовому появлению организмов с минеральными скелетными элементами, которые сохранились в ископаемом состоянии. Этому способствовал химизм морской воды и диагенетические процессы при фоссилизации. Таким образом, в этом случае развитие биоразнообразия было вызвано как тектоническими (трансгрессия), так и биохимическими факторами (переход содержания кислорода через некий критический уровень). Однако к концу раннего кембрия биоразнообразие сокращается. Почти полностью исчезают археоциаты, сокращается количество родов трилобитов, хиалитов и др. Это событие коррелируется с отрицательными значениями $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ (рис. 3).

Геохимические индикаторы показывают обильное захоронение органического углерода в условиях стагнации. Имеет место глобальная регрессия и сокращение площади эпиконтинентальных морей – ареалов обитания.

Ордовик

После кризиса в конце кембрия в ордовике вновь имеет место расцвет фауны. Продолжают развиваться трилобиты, в бентических сообществах возрастает роль брахиопод, мшанок, граптолитов, конодонтов, иглокожих, кораллов. Повышается разнообразие моллюсков – наутилоидов, двустворчатых и гастропод. Пик биоразнообразия в ордовике совпадает с подъемом уровня моря, который был самым высоким в фанерозое. Материковые плиты, разъединенные океаническими пространствами, отличались эндемичными фаунами.

Однако конец ордовика знаменуется первым из пяти крупнейших глобальных биотических кризисов фанерозоя: исчезло 57 % родов и более 25 % семейств (*Benton*, 1995) (рис. 4).

Исчезла большая часть конодонтов: в одном из немногих районов, где имеется непрерывный разрез через границу ордовика и силура, на о. Антикости, из 38 видов вымерли 33 (*Barnes, Bergström*, 1988). В разрезах высокоширотных осадков Гондваны конодонты полностью исчезли. Из общей численности около 100 видов конодонтов ордовика только 20 видов отмечено в силуре. В переходной зоне, наряду с вымиранием конодонтов, обнаружено появление новых видов. По данным Армстронга (*Armstrong*, 1996), возникшие виды произошли от глубоководных или батимальных, а вымирание затронуло шельфовые таксоны. В конце ордовика вымерло также 80 % родов наутилоидов. Биотический кризис затронул также планктонные организмы – хитинозоа и акритархов. Произошли крупные изменения в сообществах брахиопод: вымерло 150 из 180 родов. Выделяется два интервала вымирания, разделенные этапом образования новых видов, во время которого холодноводные брахиоподы распространились до палеэкватора. Трилобиты также испытали два этапа вымирания, во время которых число родов уменьшилось с 113 в позднем

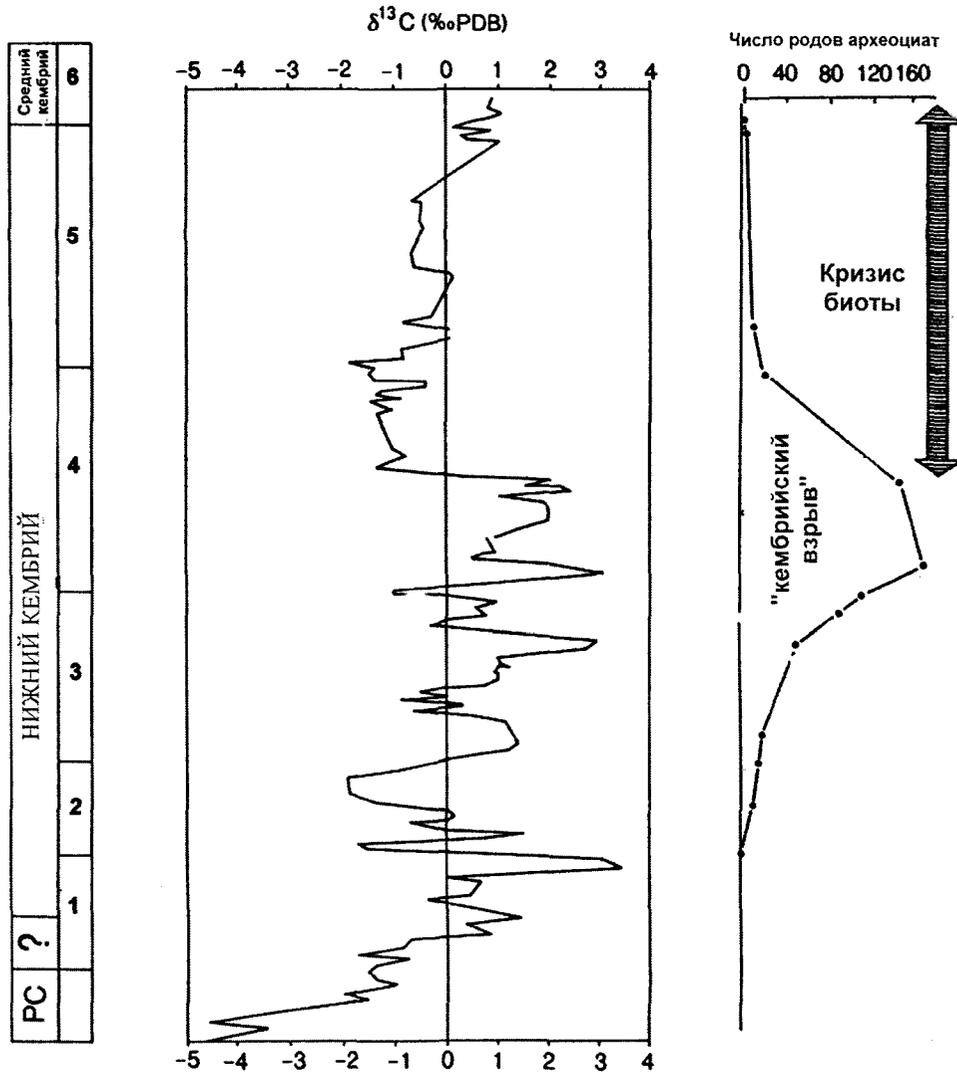


Рис. 3. «Кембрийский взрыв» и последовавшая гибель биоты рифов. Приведены значения $\delta^{13}\text{C}$ по Сибирской платформе, отражающие падение продуктивности (по (Brasier et al., 1994), упрощено); 1–6 – ярусы: 1 – немакит, 2 – томмот, 3 – атдабан, 4 – ботом, 5 – тойон, 6 – амган

ордовике до 45 в начале силура. Вымирание затронуло все пелагические формы и многие таксоны глубокого шельфа, в то время как мелководные таксоны относительно не пострадали. Из отряда *Asaphina*, наиболее многочисленных и разнообразных в ордовике, в силуре сохранился только один род.

Полагают, что вымерли все широко распространенные трилобиты, у которых личиночные или зрелые формы вели пелагический образ жизни (Fortey, 1989), а выжили виды с бентическими личиночными стадиями и соответственно ограниченными возможностями расселения. Великий биотический кризис в конце ордовика затронул также мшанок, но в меньшей степени, чем трилобитов и брахиопод. На Лаврентийском и Балтийском палеоконтинентах вымерло 44 % родов, однако сохранились все отряды и семейства (Tuckey, Anstey, 1992). Двустворчатые моллюски, активно развившиеся в ордовике, особенно в прибрежных сообществах, в условиях кризиса потеряли 24 из 40 родов (Hallam, Wignall, 1997).

Из 90 родов ругозных кораллов выжило 62 рода, главным образом таксоны, населявшие континентальные окраины и имевшие широкое географическое распространение, вероятно, благодаря их способности существовать в относительно холодной воде. Табулятные кораллы потеряли 70 % родов. В результате гибели большинства рифообразующих организмов на несколько миллионов лет почти полностью прекратилось развитие рифовых построек, хотя в целом состав рифообразующих таксонов в силуре сохранился (табулятные кораллы и стромапориды).

Итак, массовое вымирание в конце ордовика происходило в течение двух фаз, разделенных чрезвычайно сильным, но относительно коротким оледенением. Это вымирание было тяжелым кризисом для бентосных форм (лучше сохранились рифовые таксоны), но еще более катастрофическим для пелагических (фитопланктона, граптолитов и трилобитов с пелагическими стадиями жизненного цикла).

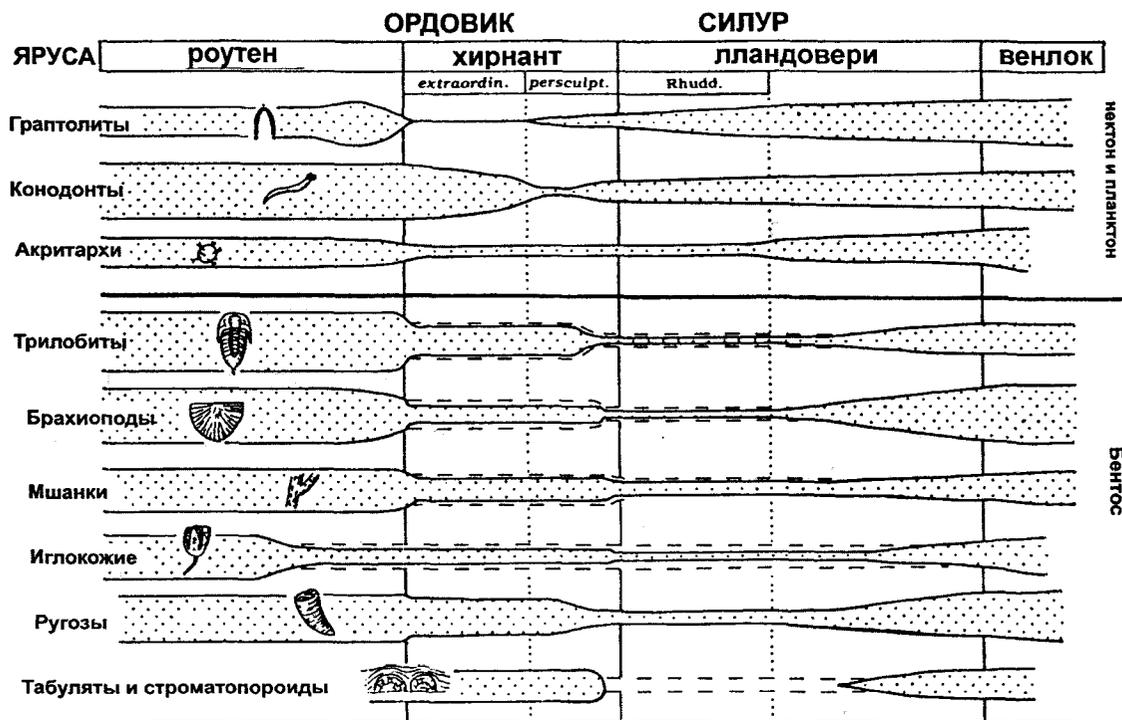


Рис. 4. Изменения разнообразия некоторых таксонов во время позднеордовикского кризиса. Штриховкой показано разнообразие с учетом «временно исчезнувших» таксонов (Lazarus taxa) (по (Hallam, Wignall, 1997), с изменениями)

Каковы были факторы массового вымирания в ордовике? В районах, бывших в позднем ордовике частями Гондваны (северная Африка, области в южной Европе и Южной Америке), имеются геологические доказательства оледенения – диамиктовые отложения, «валунные мостовые». Соответствующие части Гондваны находились в это время в высоких южных палеоширотах (рис. 5).

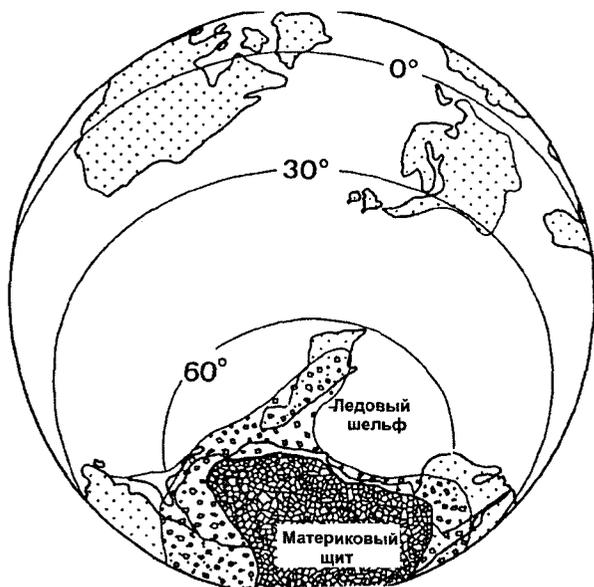


Рис. 5. Палеогеографическая реконструкция Южного полярного региона в позднем ордовике (ранний хирнант, 445 млн л. н.) – материковое оледенение Гондваны (по (Brenchley et al., 1991), упрощено)

Гондвана была покрыта ледниковым щитом, и ледниково-морские отложения проникали до 45° ю. ш. Оценки продолжительности этого оледенения колеблются от 1 до 35 млн лет. В большинстве районов последний век ордовика, хирнантский, содержит стратиграфический перерыв. Возможно, он объясняется размывом отложений при усилении придонных течений в связи с образованием холодных вод у приполярных краин Гондваны. Во время образования Гондванского ледникового щита уровень моря понизился, по разным оценкам, на 40–100 м.

Колебания соотношения стабильных изотопов кислорода и углерода в это время показывают резкие изменения экологических условий (Brenchley et al., 1994) (рис. 6).

Положительный сдвиг соотношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ отражает бескислородные условия. Анализ известковых биокластов из Балтийского и Лаврентийского щитов показывает положительный сдвиг $\delta^{18}\text{O}$, отражающий изъятие из морских вод легкого изотопа кислорода при образовании Гондванского ледникового покрова. Этот сдвиг отражает относительно короткое развитие оледенения. Его оценки (от 2 до 4 ‰) существенно превышают аналогичные отклонения при четвертичных оледенениях. Предполагается, что гляциоэвстатическая регрессия сочеталась с 10-градусным понижением температуры в тропической зоне. Тобин и др. (Tobin et al., 2005), интерпретируя резкие колебания $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в позднем ордовике (453 млн л. н.) в известняках центральной Швеции, полагают, что здесь имело место осаднение абиогенного кальцита при колебаниях палеотемператур в интервале 10–17° С

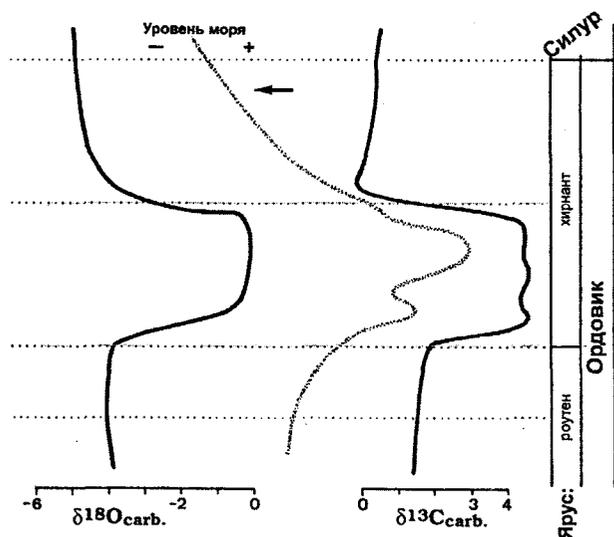


Рис. 6. Колебания уровня моря у границы ордовика и силура и соотношений изотопов кислорода и углерода (по (Brenchley et al., 1994), упрощено)

и значениях атмосферного pCO_2 менее 10 % современного уровня.

Однако одно лишь похолодание не могло вызвать массовое вымирание организмов конца ордовика. Оно не должно было затронуть, по крайней мере, холодноводные таксоны высоких широт. Определенную роль должна была сыграть сопутствующая регрессия, которая привела к резкому сокращению мелководных прибрежных экологических ниш. Возможно, мелководные формы не смогли мигрировать в батиналь из-за низкой температуры воды ниже термоклина.

Двухфазность позднеордовикского вымирания, как предполагается, четко связана сначала с внезапным оледенением Гондваны, а затем с его быстрым исчезновением. Обе фазы были вызваны резкими изменениями экологических условий, хотя они имели противоположную направленность.

Существует много доказательств, что в течение долгого времени перед концом ордовика глубоководные условия были бескислородными. Однако с началом оледенения у берегов приполярной Гондваны начали формироваться холодные, обогащенные кислородом воды, которые погружались и распространялись по дну океана, подобно современной Антарктической придонной водной массе. При этом изменилась динамика биогенных элементов. Возможно, кризис пелагических организмов был вызван резким сокращением биопродуктивности. С другой стороны, обогащение кислородом придонных вод должно было быть неблагоприятным для организмов, приспособившихся к малоакислородным, но богатым питательными веществами условиям (граптолиты и др.). Вторая фаза позднеордовикского вымирания была более значительной и в большей степени затронула биоту среднего и внешнего шельфа. Предполагается следующая последовательность (Hallam, Wignall, 1997) (рис. 7):

- 1) докризисная фаза (роутенский век): бескислородные глубоководные условия и соответствующий бентос, накопление черных сланцев, развитие граптолитов в верхнем горизонте бескислородной зоны, продуктивные поверхностные воды с пелагическими трилобитами, образование в условиях мелководья карбонатных платформ;
- 2) первая фаза вымирания (начало хирнантского века, 445,6 млн л. н.): начало оледенения Гондваны, вентиляция океана холодными и обогащенными кислородом придонными водами, почти полное исчезновение граптолитов, похолодание достигает тропиков, регрессия, карст карбонатных платформ, сокращение площади мелководной среды обитания;
- 3) вторая фаза вымирания (ашгилл, конец хирнантского века, 443,7 млн л. н.): потепление, дегляциация, восстановление бескислородных глубоководных условий, трансгрессия, широкое распространение области накопления черных сланцев вплоть до внешнего шельфа, развитие граптолитов.

Большинство авторов полагает, что этот биотический кризис был вызван сочетанием нескольких факторов. Начальная фаза вымирания была вызвана коренными изменениями океанской циркуляции и химизма воды, которые, вероятно, инициировались материковым оледенением приполярной Гондваны. Если принять, что это оледенение возникло при обстоятельствах, подобных обстоятельствам кайнозойского материкового оледенения Антарктиды (положение материковой массы у Южного полюса, возникновение Циркумантарктического течения и др.), то первопричиной является горизонтальное движение литосферных плит, т. е. тектоника.

Ученые из Университета Канзаса и NASA полагают, что первые вымирания были вызваны вспышкой гамма-излучения вследствие взрыва звезды, находившейся в 6000 световых лет от Земли в ближайшей ветви Галактики Млечного Пути. 10-секундная вспышка почти мгновенно лишила земную атмосферу половины озона (BBC News, 2005). Организмы, жившие на поверхности, в том числе осуществлявшие фотосинтез, подверглись сильному ультрафиолетовому облучению. Это уничтожило много видов и вызвало падение температуры. Однако эта гипотеза не подтверждена бесспорными доказательствами.

Силур

В начале силура (ранний лландовери) имел место интервал послекризисного состояния: отсутствуют рифовые постройки, придонные сообщества представлены обедненными сообществами космополитных видов, многие пережившие кризис виды настолько малочисленны, что не обнаруживаются в ископаемых комплексах. В течение первых 5 млн лет радиация биоты была очень медленной. Лишь во втором веке силура (венлоке) вновь появились «исчезнувшие

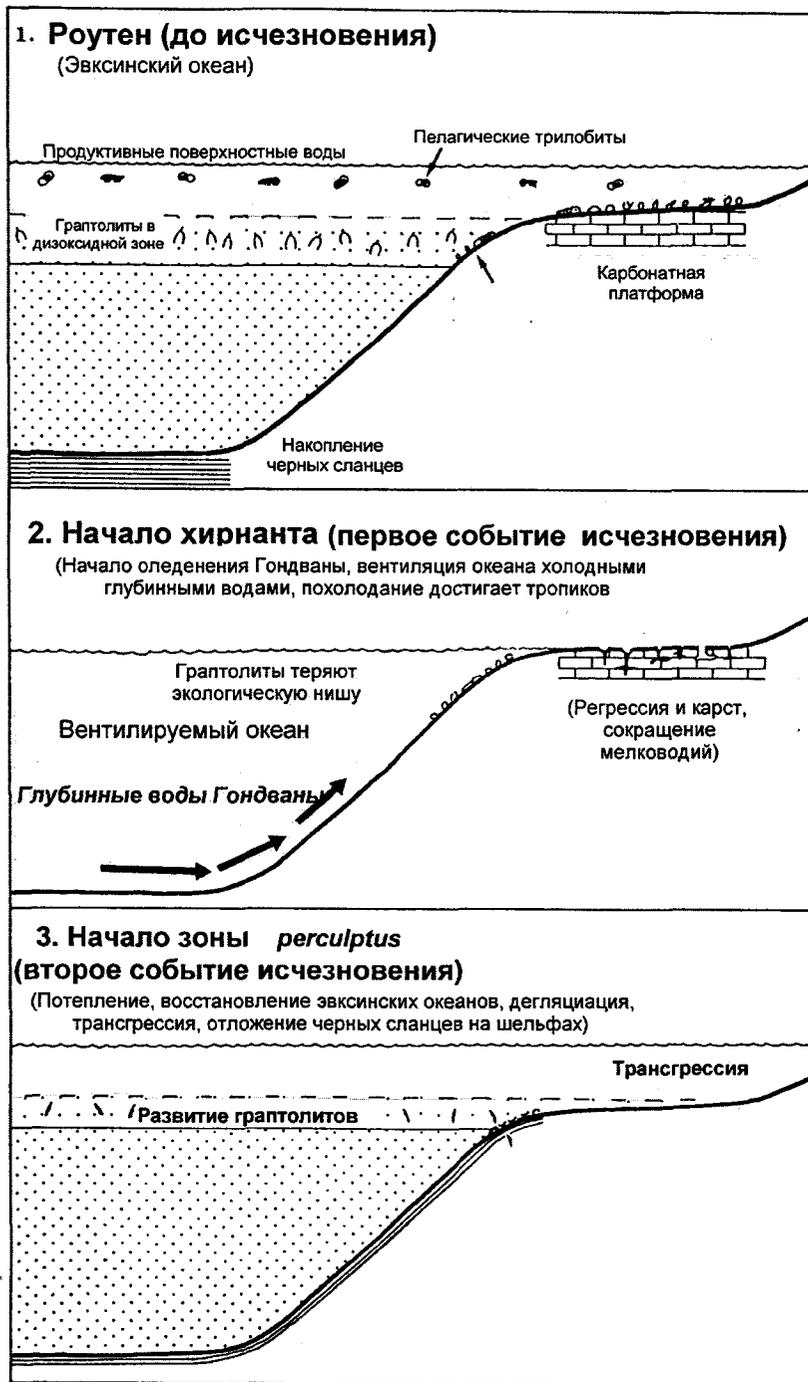


Рис. 7. Схематическая модель трех стадий кризиса в конце ордовика (по (Hallam, Wignall, 1997), с изменениями)

и воскресшие» таксоны (*Lasarus taxa*), рифы, и восстановились фаунистические провинции, т. е. морские экосистемы полностью реабилитировались после массового вымирания конца ордовика (Hallam, Wignall, 1997).

В силуре продолжилась радиация батиальных таксонов конодонтов. Первые силурийские конодонты, появившиеся в высоких широтах, произошли от тепловодных. Всего в раннем силуре число семейств конодонтов возросло с семи до десяти. Почти вымершие в конце ордовика граптолиты в силуре вновь

развились – в конце раннего силура известно более 200 видов. В сообществах брахиопод в раннем силуре распространились виды-космополиты. Степень эндемизма и разнообразие комплексов достигли уровня, который имел место до кризиса конца ордовика. Трилобиты, увеличение разнообразия которых имело место в начале силура (поздний лландовери), произошли, по крайней мере частично, от трилобитов, обитавших в ордовике в рифовых или прибрежных условиях (Fortey, 1989). В это же время (поздний лландовери) началась также радиация ругозных ко-

раллов и возобновилось создание рифов табулянтными кораллами и строматопороидами. Силур в целом характеризуется повышением биоразнообразия. В начале силура продолжился подъем уровня моря, начавшийся уже в конце ордовика. В лландоверском ярусе отмечается трансгрессия: отложения этого возраста залегают на позднеордовикских с несогласием.

Девон

В течение девона (416–359,2 млн л. н.) скорость вымирания организмов колеблется приблизительно от 10 до 30 % на родовом уровне. На кривой скорости вымирания выделяются три интервала: «горб» с вершиной в конце живетского века и два более резких пика вымирания в конце франского и фаменского веков. Их разделяют интервалы сокращения скорости вымирания. Биотический кризис на границе между франским и фаменским веками (F-F), 374,5 млн л. н., является одним из пяти великих массовых исчезновений фанерозоя. Еще одно массовое вымирание имело место в конце фаменского века, т. е. на границе между девоном и карбоном (D-C).

Девонские брахиоподы составляли разнообразную и многочисленную часть бентических комплексов, и их вымирание во время кризиса F-F является показательным. Вымерло 33 семейства, из которых 30 были тропическими (Copper, 1977). Сильно пострадали брахиоподы среднего и внешнего шельфа. В раннем фамене фауна брахиопод характеризуется низким разнообразием и представлена несколькими относительно более устойчивыми таксонами. В позднем фамене происходит быстрое восстановление разнообразия благодаря радиации спириферид, ринхонеллид и продуктид. Во время массового вымирания на границе девона и карбона брахиоподы не подверглись экологическому стрессу: в начале карбона, в турнейском ярусе, сообщества брахиопод сходны с позднефаменскими.

Мшанки (*Bryozoa*) в девоне были процветающей группой, насчитывавшей более 1000 видов. Их массовое вымирание произошло раньше вымирания других организмов – у границы живетского и франского ярусов, когда вымерло 43 % семейств, 64 % родов и 69 % видов (Horowitz, Pachut, 1993). Как и брахиоподы, мшанки не пострадали во время вымирания в конце девона (D-C).

Фораминиферы быстро развивались в течение среднего и позднего девона и мало пострадали во время позднедевонских биотических кризисов. Более уязвимыми оказались таксоны со сложной морфологией, которые потеряли несколько родов во время F-F кризиса, возможно вследствие исчезновения в это время рифовых комплексов. В фамене они вновь развились в тропических сообществах и подверглись экологическому стрессу в конце девона. В то же время агглютинированные фораминиферы стали многочисленными в пограничных D-C отложениях. Кризис

затронул двустворчатых моллюсков, которые проявляли относительную устойчивость во время массовых вымираний. Сообщается о вымирании в позднем девоне 31 % родов.

Для позднедевонского массового исчезновения показательны данные по ругозным кораллам, которые почти исчезли. Из 148 мелководных видов, известных во франских отложениях, в фамене сохранилось только четыре (вымерло 97 %), а из 10 глубоководных видов осталось тоже четыре (вымерло 60 %) (Pedder, 1982). Таким образом, в большей степени кризис затронул мелководные сообщества. После F-F кризиса ругозы вновь активно развились в условиях мелководья, причем новые формы произошли от глубоководных. Табулянтные кораллы, населявшие рифы, потеряли 80 % родов во время этого кризиса, но не были затронуты кризисом на D-C границе.

Строматопороидеи были главными рифосозидающими организмами среднего палеозоя, во франском веке они создавали крупнейшие рифы. Однако к концу франа исчезло 50 % их семейств и роль основных рифостроителей перешла к известковым водорослям. Сохранились придонные сообщества и холодноводные таксоны строматопороидей. В конце фаменского века исчезли последние шесть их семейств. В это же время вымерли все рифовые известковые водоросли.

Разнообразие трилобитов имело общую тенденцию к уменьшению в течение всего девона, за исключением нескольких интервалов быстрой радиации при их проникновении в глубоководные условия. Возможно, меньше пострадали холодноводные формы. Вымирание к концу фаменского века было для трилобитов катастрофическим. Остракоды во время F-F кризиса подверглись сильному экологическому стрессу – вымерло 70 % видов. Больше пострадали остракоды-илоеды, лучше сохранились виды, способные существовать в малоокислородной среде, и планктонные формы. Аммоноидеи также испытали массовое вымирание во время этого события – вымерло 26 семейств, выжило только одно (House, 1989).

Девон был временем развития рыб, в этом периоде большого разнообразия достигли панцирные рыбы, однако во время биотических кризисов позднего девона пострадали все хордовые, за исключением акул. Во время великого массового вымирания F-F исчезли девять семейств бесчелюстных рыб, а из панцирных артродир – 63 из 70 родов, причем пресноводные панцирные рыбы преодолели кризис лучше морских. Перед последним девонским вымиранием панцирные рыбы увеличили свое разнообразие, среди них появились гигантские хищные формы длиной более 8 м. Но в конце девона исчезли все панцирные рыбы. Во время вымирания F-F произошло также массовое сокращение разнообразия конодонтов.

В интервале между серединой франского и серединой фаменского веков отмечается первое круп-

ное сокращение разнообразия наземных растений: количество видов миоспор (*miospore*) сократилось с 50 до менее 30. В этом интервале, однако, появились первые деревья, гипноспермы, достигавшие высоты более 30 м. Они распространились на широких пространствах, не проявляя фитогеографической дифференциации. Массовые исчезновения и смены форм наземных растений соответствуют по времени морским событиям.

Детальные исследования франско-фаменских мелководных отложений проведены в Южном Китае (Ma, Bai, 2002). В конце франа здесь имел место трансгрессивно-регрессивный цикл. У границы F-F установлено две фазы массового вымирания. Первая фаза – вымирание бентоса (ругоз и остракод) в связи с развитием бескислородных условий. Вторая фаза – исчезновение пелагической фауны в конце франа. Здесь обнаружены микросферулы предположительно ударного происхождения и слои с аномально высоким содержанием ряда элементов (Mn, Ba, Zn, Fe, Ni, Cu, As). Последние интерпретируются как следствие активных гидротермальных процессов при спрединге в рифтовой зоне Южного Китая.

Рассмотрение событий вымирания организмов в девоне вскрывает сложную картину, некоторые группы организмов подвергались экологическому стрессу в разные интервалы времени. Однако большинство вымираний соответствует трем кризисам позднего девона. Известно, что во время первого из них, в конце живетского века, пострадали в основном брахиоподы, ругозы, аммоноидеи – мелководные бентические формы низких широт (рис. 8, 9).

Во время второго, самого драматического, массового исчезновения (F-F), вымиранию подверглись таксоны тепловодных организмов (брахиопод и др.). В то же время в низких широтах развиваются стеклянные губки, что свидетельствует о похолодании. Больше всего пострадали рифовые сообщества: строматопороидеи, табуляты, крупные фораминиферы и трилобиты. Существенные потери понесли пелагические организмы: вымерли крикоконариды (*cricoconarids*), почти исчезли бесчелюстные рыбы, уменьшилось разнообразие конодонтов, аммоноидей, панцирных рыб. Вопрос о том, было ли событие массового исчезновения F-F внезапным и быстрым, или постепенным, длительностью порядка 1 млн лет, дискутируется.

Во время третьего вымирания, у границы девона и карбона (D-C), исчезли панцирные рыбы, почти исчезли аммоноидеи. Этот кризис в большей степени затронул организмы, населяющие водную толщу, и в меньшей степени бентосные.

Поздний девон был временем поднятия уровня моря, который достиг максимума во фране и завершился крупным понижением в фаменском веке. Эта общая картина была осложнена рядом флюктуаций. Понижение уровня было связано с образованием ледникового щита на Гондване, что показывают ледни-

ковые образования в Южной Америке. Предполагается, что оледенение повлияло на развитие биоты в большей степени во время последнего девонского кризиса (D-C), чем во время второго – массового исчезновения F-F (Brand, 1989).

В позднедевонских отложениях обнаружено быстрое повышение $\delta^{34}\text{S}$ сульфатов с максимумом +25 ‰ во время кризиса у границы F-F, затем последовало понижение на 14 ‰ на границе девона и карбона (D-C). В отложениях у границы F-F отмечается повышение $\delta^{34}\text{S}$ пирита и его массовое захоронение в осадках (Goodfellow et al., 1989). На границе F-F в южном Китае был обнаружен пик содержания иридия, который интерпретируется разными авторами либо как свидетельство импакт-события, либо как результат восстановительных процессов (Wang et al., 1991). Дополнительные свидетельства космических воздействий – микротектиты и ударные кратеры того же возраста обнаружены в Китае и Швеции. Микротектиты были найдены также в интервале D-C границы. Наиболее четкие признаки удара астероида в раннем фране обнаружены в Северной Америке (Невада и соседние штаты). Соответствующие отложения содержат измененный ударом (шоковый) кварц, иридиевую аномалию. Здесь расположена ударная брекчия Аламо – 70-метровый слой разбитого на крупные блоки мелководного морского известняка покрывает 4000 кв. км (Leroux et al., 1995). Высказываются разные предположения о механизме воздействия этого импакт-события на организмы. Предполагается гигантское цунами. Падение крупного астероида в океан могло нарушить вертикальную структуру вод и отравить поверхностные воды сероводородом придонных вод, что подтверждается обогашением пирита $\delta^{34}\text{S}$.

Ряд авторов предполагает развитие бескислородных условий во время двух последних вымираний позднего девона (F-F и C-D) на основании глобального развития фации черных сланцев, обогащения осадков редкими металлами, увеличения $\delta^{34}\text{S}$ пирита, позитивными сдвигами $\delta^{13}\text{C}$, преимущественным развитием бентических организмов, толерантных к низкому содержанию кислорода. Существует также гипотеза распреснения приповерхностного слоя вод океана, которая основана на широком распространении пресноводного таксона двустворчатых моллюсков и колебаниях $\delta^{18}\text{O}$.

Похолодание во франском и/или в фаменском веках обосновывается преимущественным вымиранием рифовых и низкоширотных организмов, выживанием холодноводных организмов во время и после кризисных интервалов, признаками оледенения в Гондване, быстрыми колебаниями уровня моря. Коппер (Copper, 1986) полагает, что похолодание могло быть следствием сближения Гондваны и Евроамериканского континента во франском веке, перекрытия экваториальной циркуляции и отклонения холодных высокоширотных вод в тропики. Можно полагать, однако,

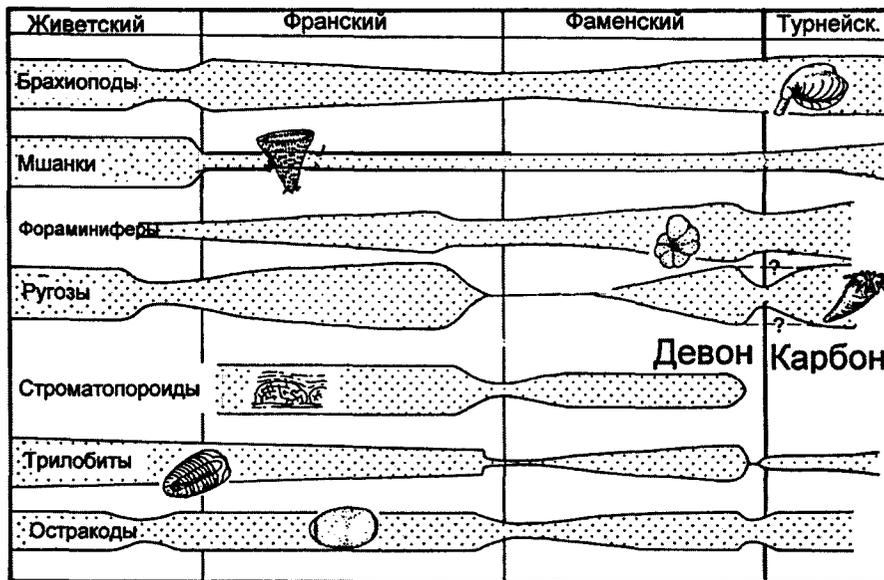


Рис. 8. Изменения биоразнообразия бентоса в конце девона – начале карбона (по (Hallam, Wignall, 1997), с изменениями)

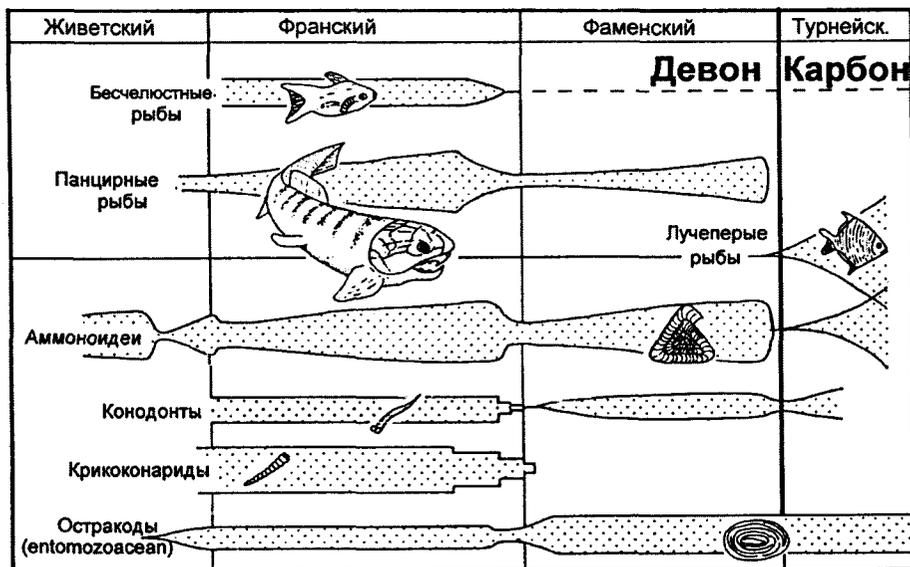


Рис. 9. Изменения биоразнообразия пелагических организмов в конце девона – начале карбона (по (Hallam, Wignall, 1997), с изменениями)

что на возникновение оледенения скорее повлияло отклонение тропических вод в высокие широты, образование фронтальных гидрологических зон, повышенное испарение и выпадение в холодные области суши обильных атмосферных осадков, накопление снега и рост материкового покровного оледенения. Такая же тектоническая и палеоокеанологическая ситуация, как известно, была предпосылкой плиоцен-четвертичного оледенения Северного полушария. Согласно этим представлениям, основной причиной похолодания и вызванного им вымирания была глобальная тектоника.

Существует модель Беккера–Хауса, согласно которой главное массовое вымирание в позднем девоне (F-F) было вызвано океаническим вулканизмом. Вулканизм вызвал повышение содержания в атмосфере CO_2 , поднятие уровня моря, образование высокосолёных глубинных вод, повышенную вертикальную стратификацию, аноксию и гибель организмов.

Весьма обоснованной представляется модель, разработанная Буггишем (Buggisch, 1991) и развитая им в последующих работах. Эта модель описывает процессы, которые могли последовать за указанными выше палеоокеанологическими изменениями. Она

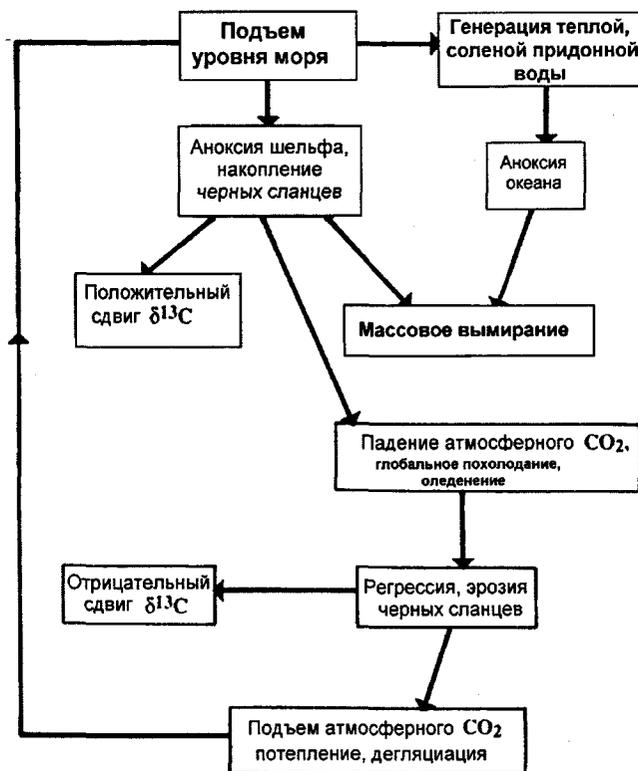


Рис. 10. Циклическая модель климатических осцилляций и вымираний организмов в позднем девоне (Buggisch, 1991)

предполагает развитие последовательности событий, составляющей замкнутый цикл (рис. 10).

Поднятие уровня моря вызывает затопление шельфов и повышение продуктивности. Увеличение поступления органического вещества обуславливает возникновение бескислородных условий и массовую гибель организмов. Как и в поздне меловом океане, при затоплении тропических шельфов формируются высокосолёные воды, которые опускаются в глубины позднедевонского океана и создают стратификацию водной толщи, препятствующую вертикальной циркуляции и вентиляции вод. Массовое захоронение в осадках органического углерода понижает содержание в атмосфере CO_2 , которое вызывает похолодание, образование материковых льдов и регрессию. Затем следуют осушение шельфов, сокращение продуктивности, окисление черных сланцев, повышение концентрации CO_2 в атмосфере, потепление, трансгрессия и т. д. Модель Буггиса предусматривает, таким образом, чередование в позднем девоне парниковых и ледниковых условий.

Карбон (каменноугольный период)

После позднедевонского массового вымирания в течение 120 млн лет морская биота не претерпевала таких катастроф. В начале каменноугольного периода увеличилось разнообразие актинотерид, гастропод, криноидей, ругозных кораллов, брахиопод, фораминифер. В течение первой эпохи карбона, в турнейскую эпоху, радиация имела место, в частности,

в рифовых сообществах, восстановилась фауна мшанок. После катастрофического вымирания трилобитов в конце девона снова началась их радиация, к середине карбона они вновь освоили малоокислородные глубинные условия, однако уже никогда не достигали девонского уровня развития. После массового вымирания у границы девона и карбона остракоды также быстро развились и в турнейскую эпоху вновь освоили прежние экологические ниши. Единственный таксон аммоноидей, переживший это вымирание, уже к середине турнейской эпохи дал начало множеству карбоновых форм. Турнейская эпоха была также временем радиации рыб, которая привела к развитию костистых. Эти рыбы, бывшие несущественным компонентом популяции девонских рыб, заняли экологическую нишу, освободившуюся после вымирания панцирных и бесчелюстных рыб девона.

Однако у границы раннего и среднего карбона и в начале среднего карбона (серпуховская эпоха) многие организмы испытывают экологический стресс. Исчезают многие линии развития аммоноидей. Криноидеи потеряли 42 % на уровне родов, или, по крайней мере, претерпели быстрые и сильные изменения. Среди брахиопод вымерло одно семейство гигантопродуктид, но количество гондванских родов брахиопод сократилось с 51 до 5 (Raymond et al., 1989). Хотя сокращение разнообразия ряда групп организмов нельзя отнести к категории массовых вымираний, в это время происходили крупные изменения условий среды. Началась главная фаза оледенения

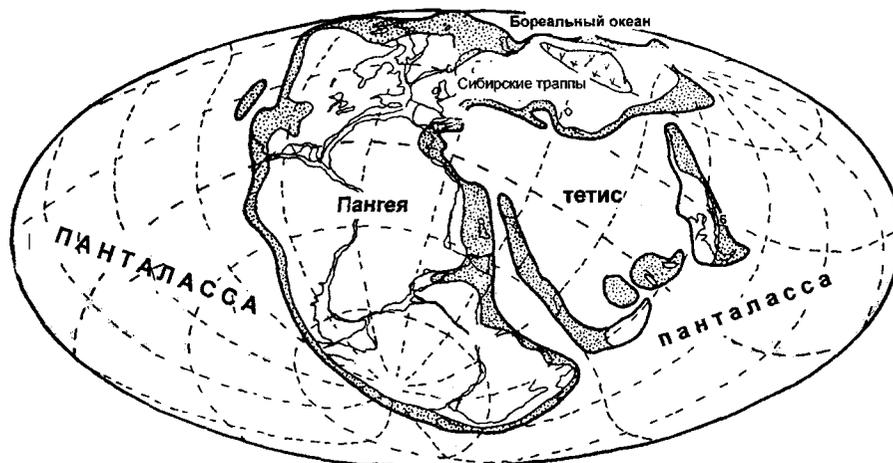


Рис. 11. Глобальная палеогеография во время пограничного интервала перми и триаса: положение суперконтинента Пангея, океанов Панталасса и Тетис, показаны области шельфа (по (Scotese et al., 1979), с изменениями)

Гондваны, начавшегося в позднем девоне, значительно понизился уровень моря, сузились климатические зоны, что должно было вызвать миграции фауны (Kelley, Raymond, 1991).

Пермский период

Массовое исчезновение организмов в конце перми было наиболее катастрофическим в истории Земли. Крупнейшие изменения в составе организмов определили этот рубеж как границу между палеозойской и мезозойской эрами. По разным оценкам, вымерло 75–96 % всех видов. Сравнимое с современным биоразнообразием морских организмов (около 250 тыс. видов) было отброшено до послеордовикского минимума (менее 10 тыс. видов), причем количество семейств сократилось с 650 до 420 (Raup, 1979). Особенностью палеогеографии перми было расположение суперконтинента Пангеи от полюса до полюса, существование двух океанов – Панталассы и Тетиса, частично изолированных малыми континентальными плитами на восточной окраине Тетиса (рис. 11).

В поздней перми развивались крупные рифовые постройки – в Южном Китае до 140 м шириной и 70 м высотой. Основу рифов создавали известковые губки и водоросли. Их населяли разнообразные беспозвоночные: мшанки, криноидеи, брахиоподы, фораминиферы. В конце перми развитие рифов резко прекратилось. Погибшие рифы южного Китая были перекрыты более глубоководными осадками. Из 30 родов рифостроящих известковых губок сфинктозоа погиб 21 род. Кризис пережили только долгоживущие консервативные формы. Это был один из наиболее продолжительных перерывов развития рифов в фанерозое, длившийся 7–8 млн лет.

Конец перми был финалом продолжительного развития ругозных и табулятных кораллов. Вымирание началось с более сложных крупных колониальных кораллов и завершилось исчезновением одиночных, возможно, глубоководных форм. Федоровский

(Fedorowski, 1989) полагает, что эти кораллы исчезли сначала в высоких широтах, затем в западном Тетисе и, наконец, в области южного Китая. Однако другие авторы указывают, что ругозы найдены на Шпицбергене и в северо-восточной Гренландии в отложениях самого конца пермского периода. Почти такое же массовое исчезновение испытали другие колониальные организмы – мшанки. Значительно сократилось число родов в трех основных отрядах, а один отряд (*Fenestrata*) вымер. Почти полностью вымерли иглокожие: криноидеи потеряли четыре подкласса, выжили только по одному роду криноидеи и морских ежей.

Бентосные фораминиферы, одна из наиболее информативных палеонтологических групп, пережили тяжелейший кризис: исчезли многие семейства и весь подотряд фузулин (Tappan, Loeblich, 1988). Исчезновение фораминифер было двухступенчатым: сначала вымерли фузулины, затем пострадали все группы. Вымирание началось с тропических сложных форм – фузулин, нодозариоид, милиолид, палеотекстуляриид, в первую очередь с микрогранулярной структурой известковых раковин. Так, в комплексах южного Китая из 66 видов сохранился только один. Из милиолид погибло 50 % родов, из агглютинирующих текстуляриид – 33 %. Лучше других групп фораминифер сохранились нодозарииды и текстулярииды, возможно, вследствие того, что они питаются детритом и меньше зависят от первичной продукции, а также приспособлены к малоокислородной среде. Мелководные таксоны остракод претерпели в конце перми сильные изменения, в то время как глубоководные космополитные остракоды, способные жить в малоокислородной среде, не пострадали. Массовое вымирание конца перми было тяжелейшим в истории брахиопод: вымерло 90 % семейств и 95 % родов (Erwin, 1994). Как и среди фораминифер и остракод, кризис лучше пережили долгоживущие группы, населявшие малоокислородные зоны, которые были найдены в слоях палеозойских черных сланцев.

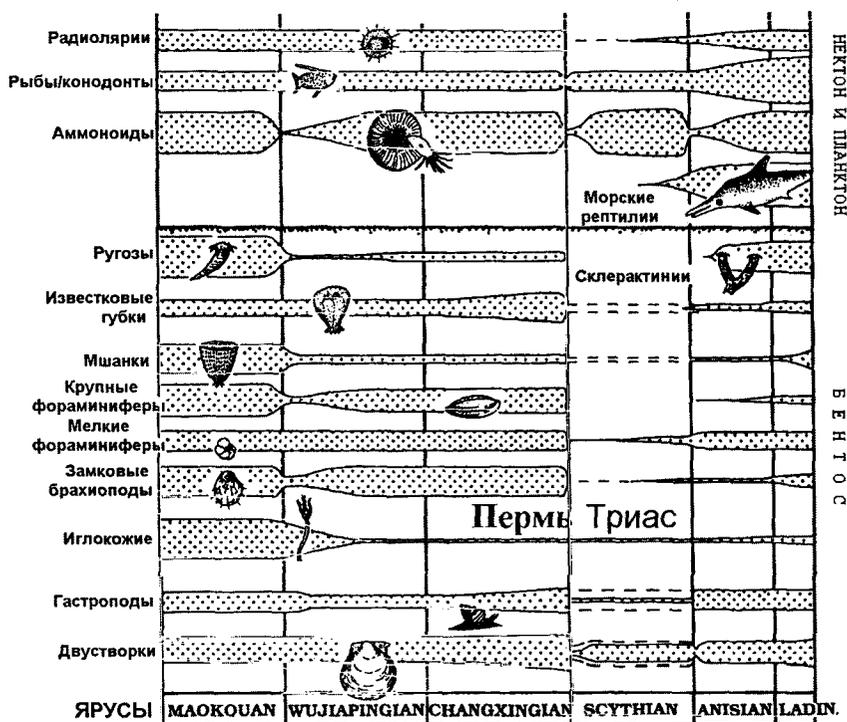


Рис. 12. Развитие некоторых представителей планктона, нектона и бентоса в конце перми – начале триаса (по (Hallam, Wignall, 1997), с изменениями). Штриховкой показаны «временно исчезнувшие» таксоны

В это же время гастроподы потеряли 90 % родов (но только 3 из 16 семейств). Как и среди других организмов, кризис лучше пережили формы широкого географического распространения, приспособленные к жизни в разных условиях. На границе перми и триаса произошли важные изменения роли гастропод в ископаемых сообществах. Раньше этого рубежа они были разнообразными, но довольно малочисленными, а в раннем триасе они стали менее разнообразными, но более многочисленными. В позднем палеозое для двустворчатых моллюсков были характерны глубоководная и/или малоокислородная среда обитания. В конце перми они также понесли потери, но после этого кризиса стали доминирующим компонентом раковинного бентоса мезозоя.

Относительно аммоноидей и наутилоидей сведения противоречивы. В южнокитайских отложениях фиксируется исчезновение 20 родов из 21 и 102 видов из 103 (Yang, 1993). Ряд авторов не отмечает массового исчезновения этих организмов. Предполагается, что, как и другие хищники (рыбы, конодонты), они относительно мало пострадали во время кризиса.

Интерпретация изменений соотношения изотопов углерода ($^{13}C/^{12}C$) приводит к выводу о быстром сокращении первичной продукции в конце перми. (Считается, что положительный сдвиг этого соотношения отражает бескислородные условия. Отрицательные сдвиги могут отражать как падение биопродуктивности, так и сокращение захоронения органического вещества в осадках.) Радиоларии как одно из низких звеньев пищевой цепи непосредственно

подтверждают такой вывод: радиолариевые кремни, характерные для ряда позднепалеозойских отложений (Южный Китай, Япония, Западная Канада), внезапно исчезают из разрезов конца перми и только через 7–8 млн лет вновь появляются в середине триаса. Во время кризиса почти полностью исчезают роды и виды радиоларий (Isozaki, 1994).

Массовое вымирание конца перми затронуло и наземных четвероногих – исчезли 63 % семейств (Benton, 1995). Пережившие кризис комплексы на 90 % представлены космополитными листрозаврами (*Lystrorhynchus*). Коренному изменению подверглась и наземная флора (Dobruskina, 1987). Преимущественно вымерли доминантные крупные растения.

Позднепермское вымирание происходило в течение казанского и татарского веков, и состояло из двух фаз, разделенных интервалом восстановления. Во время первой фазы (Late Maokoan) вымерла большая часть фауны Тетиса, в то время как бореальная фауна не пострадала. Во время интервала (Lopingian) некоторые группы (фораминиферы, мшанки, гастроподы, аммоноиды и отчасти брахиоподы и двустворки) увеличили разнообразие. Наконец, наступила главная фаза массового вымирания (Late Changxingian) (рис. 12), которая была довольно быстрой: в геологических разрезах она охватывает от нескольких десятков сантиметров до метра.

Рассмотрим индикаторы и возможные причины вымирания в поздней перми. Конец перми традиционно считается временем наиболее низкого положения уровня моря, за которым последовала быстрая

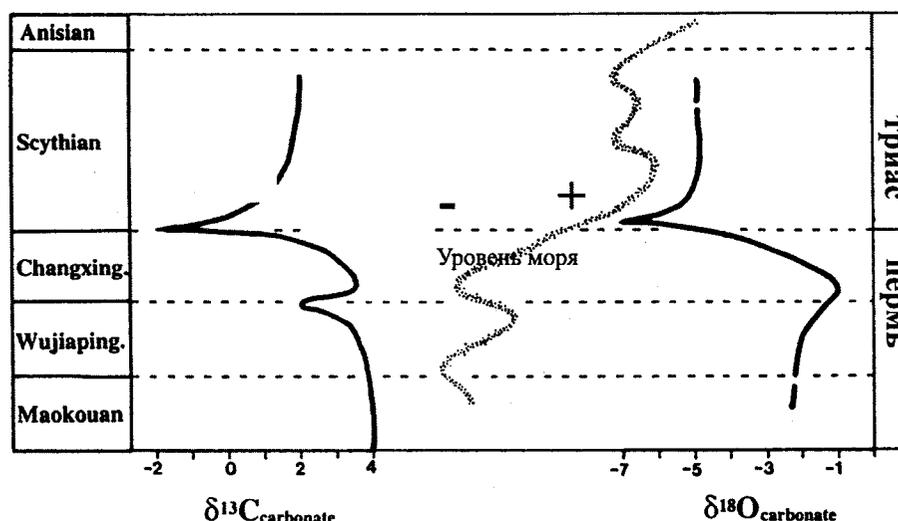


Рис. 13. Колебания уровня моря и стабильных изотопов углерода и кислорода от средней перми до среднего триаса (по (Paull, Paull, 1994; Holser et al., 1997), упрощено)

триасовая трансгрессия. Детальные исследования вскрывают более сложную картину: несколько регрессий, причем последняя была перед биотическим кризисом, за несколько миллионов лет до конца пермского периода. Таким образом, в пограничное время между пермским и триасовым периодами имела место трансгрессия. Свидетельства этого процесса обнаружены в Южном Китае, Италии, Пакистане, Иране, Гренландии. Биотический кризис произошел через несколько миллионов лет после конца регрессии и, следовательно, не обусловлен изменением уровня моря.

Поздний карбон и пермь характеризовались повышенными значениями $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб.}}$. Так, на Русской платформе они составляют +4,5 ‰ в позднем карбоне (среднее по 520 образцам) и +3,4 ‰ в ранней перми (среднее по 715 образцам). Это наиболее высокие средние значения, полученные для фанерозойских карбонатов (Galimov et al., 1975; Galimov, 2006). В конце перми первоначально возникла тенденция к восстановлению среднего для карбонатного углерода значения $\delta^{13}\text{C}$, близкого к 0–1 ‰, и лишь затем резкий отрицательный сдвиг на 2–3 ‰ на границе перми и триаса.

Соотношение изотопов углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в конце перми показывает небольшой положительный сдвиг, за которым следует резкий отрицательный сдвиг у границы перми и триаса, и затем увеличение в раннем триасе (рис. 13) (Baud et al., 1989).

Выдвигается несколько гипотез, предлагающих объяснение столь резкого скачка:

- 1) окисление обогащенных ^{12}C масс органического вещества (угля), которые накопились в глоссоптеридовых болотах и обнажились при регрессии или орогеническом подъеме южных окраин Гондваны;
- 2) катастрофический спад первичной продукции;

- 3) переход от условий перемешиваемого океана с обогащенной кислородом водой к стратифицированному океану с бескислородной нижней толщей. Предположения о развитии стратифицированной вертикальной структуры и спаде первичной продукции подтверждаются прекращением накопления в осадках биогенного кремнезема и кризисом радиолярий.

Соотношение изотопов кислорода $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ изменялось таким же образом. Среди разных гипотез отрицательный сдвиг $\delta^{18}\text{O}$ предпочтительно объясняется быстрым повышением глобальной температуры примерно на 6° C. Этот же эффект мог быть вызван распреснением верхнего слоя воды, которое обусловило резкую вертикальную стратификацию и коллапс первичной продукции.

$\delta^{34}\text{S}$ сульфатов морской воды, определенная по ангидритам, показывает в поздней перми понижение до самого низкого уровня в течение всего фанерозоя. В конце перми, в чангсинском (Changxingian) ярусе, и в начале триаса, в скифском ярусе, происходит быстрое повышение этого показателя, обусловленное массовым осаждением и захоронением пирита, обогащенного изотопом ^{32}S . Это подтверждает широкое распространение в океане бескислородных условий (Claypool et al., 1980).

Соотношение изотопов стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ изменяется параллельно соотношению изотопов серы. Быстрое повышение ^{87}Sr отражает глобальное повышение скорости выветривания на континентах. Оно могло быть обусловлено глобальной регрессией и эрозией и/или усилением химического выветривания благодаря повышению влажности и концентрации CO_2 в атмосфере. Однако увеличение ^{87}Sr отмечается во время главной трансгрессии (Martin, Macdougall, 1995). У границы перми и триаса были обнаружены незначительные иридиевые аномалии,

которые некоторые авторы считают последствием ударов астероидов (импакт-событий). Однако других признаков импакт-событий не найдено.

На основании рассмотрения биологических данных и абиотических индикаторов был предложен ряд сценариев великого вымирания в конце пермского периода, в том числе взаимоисключающих. Шиндewolf (*Schindewolf*) в 1954 г. выдвинул гипотезу, что вымирание было вызвано внезапной бомбардировкой Земли космической радиацией от ближайшей сверхновой звезды. Такое облучение могло бы уничтожить фотосинтезирующие организмы на суше и в океане. Однако эта гипотеза не подтверждается независимыми данными и не объясняет длительных изменений геохимических индикаторов.

Гипотеза вымирания вследствие распреснения океана развивается после публикации в 1956 г. Бейрлена (*Beurlen*), который заметил, что стеногалинные таксоны (брахиоподы, мшанки, кораллы) больше пострадали от кризиса, чем эвригалинные (рыбы, гастроподы). Причиной уменьшения солености считается отложение пермских соленосных толщ. Однако расчеты этого не подтвердили. Кроме того, оказалось, что вымирание не затронуло избирательно стеногалинные формы, некоторые из них, особенно аммоноиды, бурно развились непосредственно после вымирания.

Популярной является гипотеза о вымирании вследствие крупнейшей в фанерозое регрессии, когда шельфовые моря Пангеи отступили, исчезли или сократились экологические ниши для многих морских таксонов, прежде всего мелководных (кораллы) и автохтонных.

Гипотеза об импакт-событии имеет слабые обоснования, обнаружены, собственно, только небольшие иридиевые аномалии. Однако, если астероиды имели состав хондритов, заметных следов импакт-событий могло и не остаться. Внезапное вымирание наземной флоры и перерыв продуктивности фитопланктона мог быть вызван именно импакт-событием.

Имеющая определенные основания гипотеза глобального похолодания как фактора массового вымирания конца перми также имеет слабые стороны: к началу перми завершилось глобальное оледенение Гондваны, свидетельства холодных климатических условий, обнаруженные в Австралии и Канаде, естественны для высоких палеоширот, вымирание не было наибольшим в тропиках – вымерла глоссоптериевая флора в высоких южных палеоширотах. Вымирание как следствие похолодания более приемлемо не для главной, а для первой фазы пермского вымирания (Maokouan), когда пострадали именно тропические таксоны, имела место регрессия, а в Сибири и на Гондване были оледенения.

Кнолл с соавторами (*Knoll et al.*, 1996) предложили гипотезу, сочетающую похолодание и отравление организмов CO_2 . Аноксия позднепермского океана и захоронение в осадках органического вещества

должны были привести к обогащению вод океана углекислотой и сероводородом и уменьшению концентрации углекислоты в атмосфере. Это, в свою очередь, могло уменьшить парниковый эффект и вызвать глобальное похолодание. Охлажденные и богатые кислородом воды погрузились на глубины, вытеснили обогащенные углекислотой глубинные воды в шельфовые области, что привело к уничтожению местной фауны. Однако, по имеющимся данным, в поздней перми имели место противоположные тренды: потепление и переход от обогащенного кислородом к бескислородному океану.

Наиболее обоснованная гипотеза связывает вызвавшее кризис похолодание с извержением гигантских масс толеитовых базальтов в западной Сибири; объем базальтов оценивается в $1,5\text{--}2,5 \cdot 10^6$ км (*Renne et al.*, 1995). Это было крупнейшее излияние континентальных базальтов в фанерозое. Образование сибирских траппов точно совпадает по времени с массовым вымиранием конца перми ($250 \pm 1,6$ млн лет). Оно должно было вызвать глобальное затемнение по ряду причин: поскольку с траппами связано образование крупных рудных тел сульфидов, извержение, вероятно, сопровождалось выбросом большого количества SO_2 ; кроме того, траппы содержат обычно большие объемы туфов (*Campbell et al.*, 1992). Извержения были в высокой степени взрывными, в атмосферу выбрасывались огромные количества вулканического пепла и сульфатные аэрозоли, вызывая глобальное затемнение. Была подавлена активность фотосинтеза, что подтверждается отрицательным сдвигом $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$. Соответственно, разрушились пищевые цепи. Падение температуры вызвало оледенение и регрессию, осушение шельфов и нарушение шельфовых сообществ. Выпадение кислотных дождей нанесло дополнительный удар по организмам. Затем выжившие организмы подверглись губельному перегреву, вызванному вулканическим выбросом в атмосферу CO_2 (рис. 14). Ряд положений этой гипотезы подвергается критике: нет доказательств похолодания, извержения туфов и лавовые излияния чередовались и продолжались длительное время и др.

Большие основания имеет гипотеза внезапного потепления в конце перми. Это, в частности, подтверждается отрицательным сдвигом $\delta^{18}\text{O}$, соответствующим потеплению на 6°C в тропической области западного Тетиса. На высоких южных палеоширотах в Антарктике и Австралии накопление торфов сменилось у границы перми и триаса накоплением почв умеренных широт, а в южной Африке умеренный гумидный климат сменился жарким полупустынным (*Smith*, 1995). Холодолюбивые глоссоптериды вымерли и были замещены флорой умеренного климата. Источником CO_2 , необходимого для парникового эффекта, считаются извержения сибирских траппов.

Предполагается, что при потеплении разлагались газогидраты. При этом в атмосферу должен был произойти выброс значительных количеств метана, что

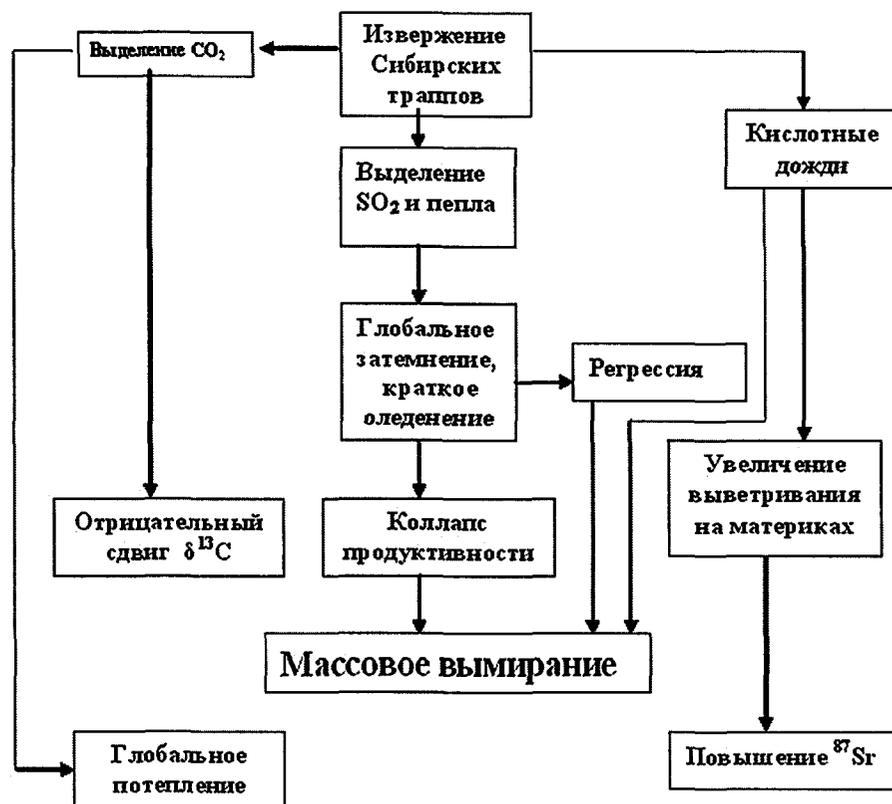


Рис. 14. Последовательность событий и некоторые их обоснования в модели «вулканической зимы» (по (Campbell et al., 1992; Connaghan et al., 1993; Renne et al., 1995; Hallam, Wignall, 1997), с изменениями)

еще более усилило парниковый эффект. Глобальный климат стал равномерно теплым или жарким. Наземная фауна и, возможно, тропические морские организмы могли погибать из-за воздействия чрезмерно высоких температур, но для высокоширотной морской фауны потепление не могло быть губительным.

Аноксия морей и океанов у пермо-триасовой границы подтверждается множеством геологических свидетельств. Преимущественное выживание nektona, а также бентоса, способного жить в малоокислородных условиях, показывает стагнацию придонных вод. Отложения, накопленные в аэробных условиях, сменились тонкослойными анаэробными осадками с большим количеством фрамбoidalного пирита. Накапливаются черные сланцы. Исключительно низкое значение $\delta^{34}\text{S}$, подобное значению в современном Черном море, показывает наличие свободного H_2S в нижней части водной толщи. Интенсивное окисление углей могло снизить содержание кислорода в атмосфере на 15% (Graham et al., 1995). Соотношение изотопов углерода показывает, что спад биопроductивности был очень недолгим. Он завершился глобальным процветанием акритархов, характерных для эвтрофических условий.

Предполагается следующая последовательность событий (Hallam, Wignall, 1997). Благодаря окислению углей и извержениям сибирских траптов увеличилась концентрация CO_2 в атмосфере. Глобальное потепление привело к снижению содержания кисло-

рода в морской воде по двум причинам – уменьшению растворимости кислорода в воде при повышении температуры и ослаблению океанской циркуляции из-за снижения температурного градиента полюс – экватор. Температурная стратификация препятствовала поступлению биогенных веществ в приповерхностные воды и привела к резкому падению первичной продуктивности и стагнации. Однако некоторые таксоны исчезали несколько раньше пермо-триасовой границы, по мере развития аноксии, и резкий спад продуктивности непосредственно на границе был лишь последним ударом по уже обедненным экосистемам. В сводке Козура (Kozur, 1998) описаны следующие события, наиболее существенные для выяснения причин биотического кризиса у границы перми и триаса:

- 1) наиболее сильному стрессу подвергся кремневый планктон (радиолярии), тепловодный бентос и nekton;
- 2) самые холодноводные фауны не испытали значительного воздействия;
- 3) восстановление тепловодного бентоса и кремневого планктона произошло только через длительное время (к среднему триасу);
- 4) резко упавшая продуктивность наземных растений также восстановилась только к среднему триасу;
- 5) несколько событий исчезновения наземных организмов произошли значительно раньше массо-

вого исчезновения морских организмов у пермо-триасовой границы;

- 6) некоторые наземные животные, пережившие эти события, были способны в течение нескольких месяцев выдержать крайне неблагоприятные условия либо в состоянии крайней пассивности («спячки»), либо в виде сухо- и морозоустойчивых яиц;
- 7) около 50 % родов, которые «исчезли» у границы и вновь появились к среднему триасу (*Lazagusta*), несомненно произошли именно от них;
- 8) перед пермо-триасовой границей имело место массовое распространение морских и, возможно, наземных грибов (грибов), пик которых резко понизился незадолго до границы.

Согласно сценарию пермо-триасового биотического кризиса, предложенному Козуром (*Kozur*, 1998), при извержении траппов огромные количества пепла и аэрозолей попали в атмосферу, и лишь в восточном Тетисе вулканический пепел выпал на площади не менее 2 млн кв. км. В низких широтах произошло резкое падение температуры, вулканическая зима длилась 3–6 месяцев. Эксплозивное извержение в восточном Тетисе уничтожило озоновый слой. Сильное ультрафиолетовое облучение вызвало почти полное вымирание бурно развившихся грибов. Одно из таких событий имело место перед пермо-триасовой границей, другое позже нее, через 100–200 тыс. лет. Высокое содержание аэрозолей в атмосфере вызвало обильные осадки в ранее засушливых районах. Распреснение поверхностной воды в высоких широтах стало препятствовать вертикальной циркуляции и перемещению обогащенных кислородом придонных вод в низкие широты. В океанах широко распространилась аноксия, уровень бескислородных вод поднялся до мелководных областей. В результате тепловодный шельфовый бентос, переживший кризис в тропической Панталассе, не мог вернуться на шельфы Тетиса в течение более 5 млн лет. По окончании вулканизма Сибирских траппов глобальное потепление, вызванное обилием CO_2 и водяного пара в атмосфере, перестало уравниваться факторами похолодания – вулканической пылью и сульфатными аэрозолями. Это вызвало сильное глобальное потепление, особенно в высоких широтах, и частичную гибель ряда организмов, переживших главный биотический кризис.

Радиолярии просуществовали в течение всего фанерозоя и довольно успешно преодолевали события массовых исчезновений. В эти интервалы количество их семейств лишь незначительно (10–14 %) сокращается под влиянием климатических изменений, колебаний уровня моря, смены кислородных и бескислородных условий. Однако крупнейшая катастрофа в конце перми привела к сокращению или гибели самых разных таксонов радиолярий – исчезло 52 % семейств. Это было вызвано уникальным соче-

танием коренных изменений условий среды – «вулканической зимой» и супераноксией.

Для проверки гипотез, связанных с циклом углерода, Бернер (*Berner*, 2002) провел моделирование баланса атмосферной CO_2 и океанической ^{13}C как функции времени.

Гипотезы включают:

- 1) выделение больших количеств CO_2 из океана в атмосферу в результате массового отравления;
- 2) выделение CO_2 при вулканической дегазации;
- 3) выделение метана из газогидратов океана;
- 4) разложение мертвых организмов после внезапной массовой гибели;
- 5) долговременную реорганизацию глобального цикла углерода.

Моделирование показало, что короткопериодные изменения ^{13}C у границы лучше объясняется выделением метана при массовой гибели, второстепенную роль играет дегазация при вулканизме. Эти процессы не объясняют исключительно высокий уровень атмосферной CO_2 для временной шкалы более 1000 лет. Отравление при высоком уровне атмосферной CO_2 определяется отсутствием карбоната накопления ниже термоклина в поздней перми. Отдаленный эффект был обнаружен при реорганизации цикла углерода в процессе крупного захоронения в осадках органического вещества, сносимого в океан с суши.

Причины массовых вымираний

Рассмотрение развития биоты в палеозое позволяет выявить связи с абиотическими факторами – изменениями и событиями, которые обосновываются геологическими и геохимическими свидетельствами. Во многих случаях устанавливается совпадение или близость по времени таких абиотических событий. В рассмотренных выше и других гипотезах предпринимаются попытки установить генетическую связь таких изменений и событий, или параллельное, независимое воздействие на условия среды и на биоту. В основе изменений лежат некие более фундаментальные причины земного или космического происхождения.

Столкновение Земли с болидом стало рассматриваться как одна из таких причин после получения доказательств совпадения массового вымирания организмов на границе мела и палеогена с импакт-событием (*Alvarez et al.*, 1980). Земля не является исключением среди планет Солнечной системы, а поверхность ближайших – Луны и Марса, как и других, – покрыта огромным количеством кратеров. Около 250–300 крупных астероидов, столкновение с которыми может быть катастрофическим, и в настоящее время движется в опасной близости от Земли. То, что Земля в фанерозое много раз испытывала удары астероидов или комет, доказывается наличием крате-

ров. Сейчас известно порядка 150 ударных кратеров разного размера и возраста. Активные экзогенные процессы на Земле, имеющей гидросферу и атмосферу, конечно, уничтожили или замаскировали следы импакт-событий. Кроме того, надо заметить, что некоторые импакт-события могли вообще не оставить заметных следов в геологической летописи – удары астероидов хондритового состава, столкновения с кометами, и, наконец, попадание космических объектов в океан, который занимает большую часть земной поверхности.

Извержение обширных полей материковых трапповых базальтов рассматривается рядом авторов как причина массовых исчезновений. Наиболее известна связь между такими извержениями в Сибири и биотической катастрофой на границе перми и триаса, между извержениями в Индии (Деканские траппы) и великим вымиранием на границе мела и палеогена, а также между излияниями базальтов в Арктико-Британской провинции и биотическим кризисом в конце палеоцена. Воздействие извержений на биоту включает несколько вероятных механизмов – через выбросы в атмосферу больших количеств CO_2 и SO_2 , возможно, глобальное затемнение, кислотные дожди, потепление и развитие бескислородных водных масс в океане. Стотерс (Stothers, 1993) считает, что все послепалеозойские значительные события массового исчезновения организмов были следствием базальтовых извержений, которые определялись периодической или квазипериодической нестабильностью на границе земной коры и мантии и образованием плюмов (Loper, McCartney, 1986). Однако не все вымирания и извержения соответствуют предложенной схеме.

Важнейшим экологическим фактором для органического мира океана является температура (Одум, 1975). С интервалами вымирания организмов почти всегда связываются климатические изменения, как похолодания, так и потепления. Похолодания в высоких широтах повышают температурный градиент между полюсами и экватором, сдвигают климатические пояса и, соответственно, ареалы обитания организмов, активизируют динамику океана и способствуют насыщению вод кислородом, могут способствовать возникновению материковых оледенений. Похолодания могут оказывать непосредственное отрицательное воздействие на тепловодные организмы, уничтожая ареалы их обитания. Краткие похолодания связываются с импакт-событиями и глобальным затемнением, продолжительные похолодания – с падением концентрации в атмосфере CO_2 . «Терминации», быстрые потепления после оледенений, также оказываются стрессовыми, сокращая или уничтожая ареалы обитания, ослабляя океаническую циркуляцию и вызывая аноксию океанов и вымирания (конец ордовика, перми, палеоцена). Периодические смены интервалов материковых оледенений и межледниковий в четвертичное время определяются изменениями параметров вращения Земли.

Установлена явная связь между событиями крупных вымираний и регрессиями (Newell, 1967, и др.) (рис. 15). Сокращения площади эпиконтинентальных морей как среды обитания вели к исчезновению неритических организмов. Этим объясняется вымирание многих шельфовых и планктонных организмов во время регрессии конца ордовика при образовании Гондванского материкового оледенения, во время первой фазы пермского вымирания (Maokouan), когда биотическому кризису подверглась низкоширотная фауна известняковых платформ и склонов, и ряд других.



Рис. 15. Связь между событиями крупных вымираний и регрессиями (Newell, 1967, и др.)

Широкое распространение явлений дизоксии и аноксии океанских вод рассматривается как главная причина массовых вымираний. Это доказывается множеством фаунистических, геологических и геохимических данных. Развитие бескислородных зон неизменно связывается с трансгрессиями, с уменьшением вертикальной адвекции кислорода.

Трансгрессии и регрессии, которые отмечаются на протяжении всего фанерозоя, оказывают влияние на резкие биотические изменения только в том случае, если они происходят быстро, значительны по амплитуде и имеют глобальное распространение. Их причиной могут быть краткие материковые оледенения. Колебания уровня моря в конце перми могут быть

связаны с поднятием Пангеи при вздымании купола сибирской «горячей точки» перед извержением базальтов или резкими изменениями плотности литосферы (Cathles, Hallam, 1991).

Гипотезы о периодических процессах во внешнем ядре Земли и у его границы с мантией, которые вызывают тектоническую активность, сжатие и расширение земной коры, изменения магнитного поля, предполагают влияние этих явлений на этапы развития биосферы (Добрецов, 1994; Милановский, 1996). Как известно, во время смен полярности геомагнитного поля его интенсивность должна была падать, и, соответственно, резко возрастать радиационное облучение земной поверхности. Это не могло не оказывать воздействия на развитие организмов. Распределение уровней вымирания и появления видов океанского микропланктона показывает наличие такой связи: количество этих «датировочных уровней» четко увеличивается во время четвертичных геомагнитных инверсий (Бараш и др., 1984; Бараш, 1988). Предложена ротационная модель, которая предполагает, что изменения угловой скорости вращения Земли приводят к смещениям на границах разделов ее внутренних оболочек, имеющих различную плотность (Красилов, 2001). При плавлении мантийного вещества на границе с ядром образуется переходная зона, которая экранирует магнитное поле, создавая условия для его инверсий.

Однако несомненна и обратная связь – влияние организмов на протекание геологических и палеоокеанологических процессов. Захоронение остатков организмов в процессе седиментогенеза в виде карбонатов, кремнистых толщ, угленосных и нефтегазоносных отложений изменяло геохимические процессы во внешних оболочках Земли, и, вероятно, в процессах круговорота корового вещества, а также в поддержании равновесного состава земной атмосферы, являющегося определяющим фактором климатообразования на Земле (Сорохтин, Ушаков, 2002).

На общий фон глобальной эволюции Земли, определяемый внутренними земными причинами, накладывались внешние, например изменения орбитальных параметров и прецессии оси Земли, которые оказывали решающее влияние на фазы четвертичных материковых оледенений. Среди внешних по отношению к Земле, космических, причин привлекаются повышенные космической радиации, интенсивности электромагнитного и гравитационного поля, влияние взрыва сверхновой звезды, попадание солнечной системы в струйные потоки. Возможно, влияют приливные силы в системе Земля–Луна–планеты–Солнце, которые действуют на приливы во внутреннем ядре Земли (Авсюк и др., 2002; Герасимов и др., 1996), что может повлиять на верхние оболочки и биосферу. Однако такой механизм не объясняет импакт-событий.

Среди гипотез о космических воздействиях, внешних по отношению ко всей Солнечной системе, предлагается идея о влиянии на земные процессы

изменений гравитационного поля Галактики, связанных с движением всей Солнечной системы (Корчагин, 1991). Большой интерес представляют подтвержденные расчетами идеи о влиянии на земные процессы, в том числе на тектонику, климат и массовые вымирания, моментов прохождения Земли и всей Солнечной системы через струйные космические потоки (Баренбаум и др., 2002). Эта гипотеза предполагает, что Солнце, двигаясь по орбите, пересекает струйные потоки вещества, исходящие из ядра Галактики.

Заключение

Рассмотрение развития биоты океана в связи с изменениями абиогических факторов показывает, что длительные интервалы без резких изменений среды, в условиях трансгрессии, активной гидродинамики и разнообразия экологических ниш способствуют увеличению биоразнообразия и количества организмов. Сокращение биоты вызывается быстрым изменением условий, особенно многократной сменой противоположных тенденций (трансгрессия – регрессия, потепление – похолодание и др.). Кроме того, отрицательное влияние оказывают однозначно вредные для развития организмов события, такие как глобальное развитие аноксии в океанах, мощные излияния трапповых базальтов и вулканизм, столкновение Земли с космическими телами (импакт-события).

Приведенные выше причины, которые непосредственно влияли или могли влиять на экологическую среду, а через нее – на развитие организмов, частично соподчинены, связаны между собой причинно-следственными связями. Другие действовали параллельно или последовательно, возможно, независимо. Исследование этого факта – совпадающего или близкого в геологическом масштабе времени воздействия самых разных причин – приводит к идее о некоей первопричине более высокого порядка.

Рассмотренные конкретные абиогические причины эволюции и развития биоты могут быть сведены к трем фундаментальным факторам. Ведущим фактором, определяющим крупномасштабную палеоокеанологическую эволюцию океана и населяющих его организмов, был, несомненно, тектонический. Горизонтальные движения литосферных плит формировали глобальную картину расположения на земной поверхности материков и океанов. Их пространственное сочетание определяло форму различных частей Мирового океана и их связи между собой. Скорости спрединга влияли, кроме того, на размеры срединно-океанических хребтов и глубины котловин, т. е. на суммарную емкость океанического резервуара, а через нее – на положение уровня моря, контуры океанов и шельфовых морей. Вертикальные тектонические движения открывали или закрывали проливы, имеющие важнейшее значение для циркуляции

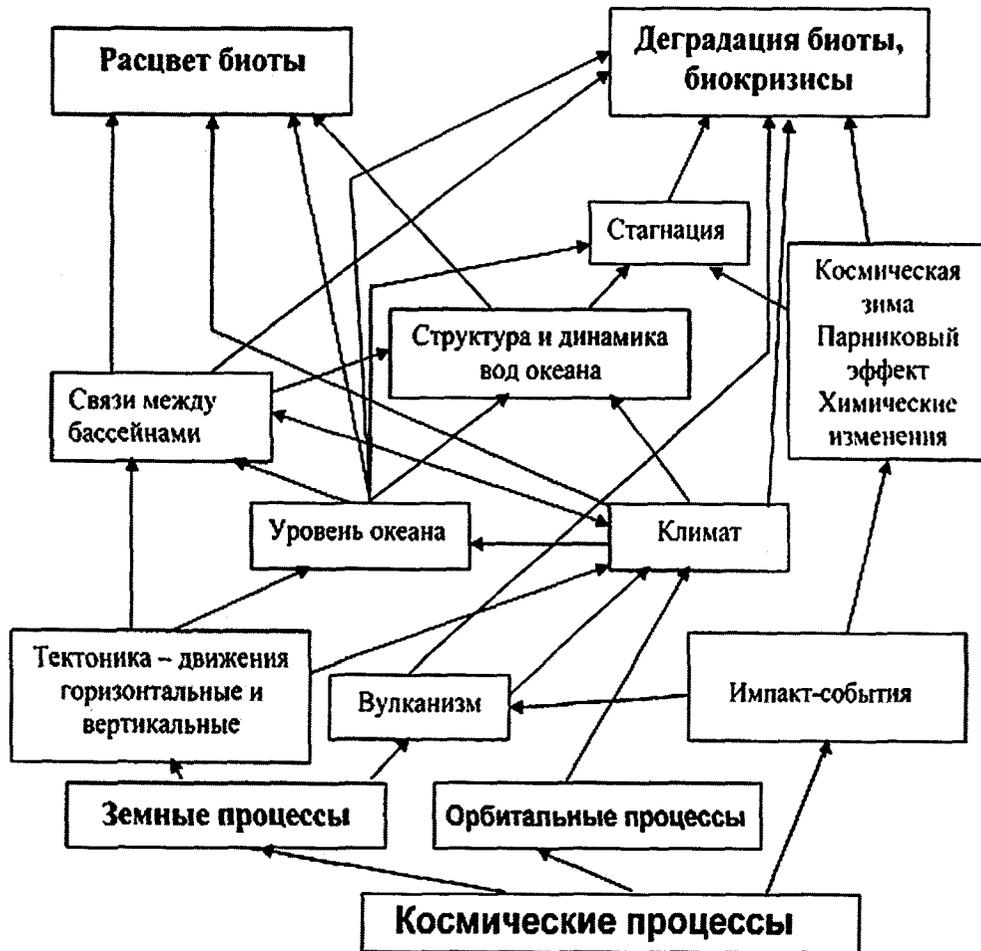


Рис. 16. Взаимодействие абиотических факторов, влияющих на биоразнообразии (Бараш, 2008)

океана. Расположение океанов, материков и географических полюсов определяло особенности циркуляции и структуры вод океана, атмосферы и уровень развития материковых оледенений северного и южного полушарий.

Концентрирование значительных масс пресной воды в ледниковых щитах уменьшало общий объем океана, понижало его уровень и соответственно изменяло очертания береговой линии, повышало соленость океанских вод, увеличивало альбедо Земли и температурный градиент между полюсами и экватором. Эти процессы усиливали циркуляцию океана, как поверхностную, так и глубинную. При деградации материковых оледенений развивались обратные процессы.

Химический состав и физические свойства атмосферы и океана изменялись под влиянием вулканизма на материках и в океанах. Оказывали влияние и другие формы выделения вещества и энергии из земных недр – гидротермы, выделения метана при разложении газогидратов и др., а также обратные процессы – осаждение и фиксация в осадках разных химических компонентов из воды и атмосферы.

На общий фон глобальной эволюции Земли, определяемый внутренними земными причинами, на-

кладывались внешние, например изменения орбитальных параметров и прецессии оси Земли, которые оказывали решающее влияние на фазы четвертичных материковых оледенений. Для ряда биотических кризисов доказано, что имели место совпадающие или близкие по времени катастрофические космические воздействия («импакт-события») – падения на Землю крупных астероидов или столкновения с кометами. Палеоокеанологическая эволюция являлась и результатом, и важным содержанием этих процессов в их сложных взаимосвязях. Развитие органического мира океана происходило на фоне палеоокеанологической эволюции и в большой степени ею определялось.

Присутствие во многих временных интервалах резких изменений развития биоты или близко к ним свидетельств ряда абиотических событий, причинно-следственная связь между которыми неизвестна или определенно отсутствует, дает основания полагать, что на крупномасштабные изменения природной среды Земли влияют более общие космические факторы, находящиеся вне пределов Солнечной системы. Взаимодействие многочисленных абиотических факторов, влияющих на увеличение или уменьшение биоразнообразия, показано на рис. 16.

Литература

- Авсюк Ю. Н. (1996) Приливные силы и природные процессы. М.: ОИФЗ РАН. 188 с.
- Бараи М. С. (1988) Четвертичная палеоокеанология Атлантического океана. М.: Наука. 272 с.
- Бараи М. С. (2008) Развитие мезозойской биоты океанов под влиянием абиотических факторов // *Океанология*. Т. 48. № 3.
- Бараи М. С., Дмитренко О. Б., Казарина Г. Х., Кругликова С. Б., Мухина В. В. (1984) Стратиграфия четвертичных отложений океанов // Четвертичная геология и геоморфология. Докл. 27 Междунар. геол. конгр. Секция С. 03. М.: Наука. Т. 3. С. 36–48.
- Баренбаум А. А., Гладенков Ю. Б., Ясаманов Н. А. (2002) Геохронологические шкалы и астрономическое время (современное состояние проблемы) // Стратиграфия. Геол. корреляция. Т. 10. № 2. С. 3–14.
- Герасимов И. А., Авсюк Ю. Н., Мушаилов Б. Р. (1996) Прецессия и нутация оси вращения неоднородной Земли в системе Земля–Луна–планеты // Информационный бюллетень РФФИ. Т. 4. № 2. С. 525.
- Добрецов Н. Л. (1994) Геологические факторы глобальных изменений: Значение катастроф и периодичность процессов // *Геология и геофизика*. Т. 35. № 3. С. 3–19.
- Корчагин В. П. (1991) Изменения гравитационного поля Галактики и связь с ними эволюции органического мира Земли // Важнейшие биотические события в истории Земли. Труды 32 сес. Всес. палеонт. об-ва. Таллин. С. 27–34.
- Красилов В. А. (2001) Модель биосферных кризисов // Эко-системные перестройки и эволюция биосферы. Вып. 4. М.: ПИН РАН. С. 9–16.
- Милановский Е. Е. (1996) О корреляции фаз учащения инверсий геомагнитного поля, понижений уровня Мирового океана и фаз усиления деформаций сжатия земной коры в мезозое и кайнозое // *Геотектоника*. № 1. С. 3–11.
- Одум Ю. (1975) Основы экологии. М.: Мир. 740 с.
- Сорохтин О. Г., Ушаков С. А. (2002) Развитие Земли. М.: Изд-во МГУ. 374 с.
- Alvarez L. W., Alvarez W., Asaro F., Michel H. V. (1980) Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinctions: experimental results and theoretical interpretation // *Science*. V. 208. P. 1095–1108.
- Armstrong H. A. (1996) Biotic recovery after mass extinction: the role of climate and ocean-state in the post-glacial (Late Ordovician-Early Silurian) recovery of the conodonts // *Biotic recovery from mass extinction*. Geol. Soc. Spec. Publ. V. 102. P. 105–117.
- Babcock L. E. (2005) Interpretation of biological and environmental changes across the Neoproterozoic–Cambrian boundary: developing a refined understanding of the radiation and preservational record of early multicellular organisms // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. V. 220. № 1–2. P. 1–5.
- Barnes C. R., Bergström S. M. (1988) Conodont biostratigraphy and lowermost Silurian // *Bull. British Mus. Nat. Hist. (Geology)*. V. 43. P. 325–343.
- Baud A., Magaritz M., Holser W. T. (1989) Permian-Triassic of the Tethys: carbon isotopes studies // *Geol. Rundschau*. V. 78. P. 649–677.
- BBC News: Ray burst is extinction suspect. (2005) Published: 2005/04/11 <http://news.bbc.co.uk/go/pr/ft/-/1/hi/sci/tech/4433963.stm>.
- Benton M. J. (1995) Diversification and extinction in the history of life // *Science*. V. 268. P. 52–58.
- Berner R. A. (2002) Examination of hypotheses for the Permian-Triassic boundary extinction by carbon cycle modeling // *PNAS*. V. 99. № 7. P. 4172–4177.
- Brand U. (1989) Global climatic change in the Devonian-Mississippian: stable isotope biogeochemistry of brachiopods // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. V. 75. P. 311–320.
- Brasier M. D., Corfield R. M., Derry L. A. et al. (1994) Multiple $\delta^{13}\text{C}$ excursions spanning the Cambrian explosion to the Botomian crisis in Siberia // *Geology*. V. 22. P. 455–458.
- Brenchley P. J., Romano M., Young T. P., Storch P. (1991) Hirnantian glaciomarine diamictites –evidence for the spread of glaciation and its effect on Upper Ordovician faunas // *Geol. Surv. Canada, Paper 90–9*. P. 325–336.
- Brenchley P. J., Marshall J. D., Carden G. A. F. et al. (1994) Bathymetric and isotopic evidence for a short-lived Late Ordovician glaciation in a greenhouse period // *Geology*. V. 22. P. 295–298.
- Buggisch W. (1991) The global Frasnian-Famennian «Kellwasser event» // *Geol. Rundschau*. V. 80. P. 49–72.
- Campbell I. H., Czamanske G. K., Fedorenko V. A. et al. (1992) Synchronism of the Siberian Traps and the Permian-Triassic boundary // *Science*. V. 258. P. 1760–1763.
- Cathles L. M., Hallam A. (1991) Stress-induced changes in plate-density, Vail sequences, epeirogeny and short-lived global sea-level fluctuations // *Tectonics*. V. 10. P. 659–671.
- Claypool G. E., Holser W. T., Kaplan I. R. et al. (1980) The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate, an their mutual interpretation // *Chemical Geology*. V. 28. P. 199–259.
- Connaghan P. J., Shaw S. E., Veevers J. J. (1993) Sedimentary evidence of the Permian/Triassic global crisis induced by the Siberian hotspots // *Canad. Soc. Petr. Geologists. Memoir*. V. 17. P. 785–795.
- Copper P. (1977) Paleolatitudes in the Devonian of Brasil and the Frasnian-Famennian mass extinction // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. P. 165–207.
- Copper P. (1986) Frasnian-Famennian mass extinction and cold-water oceans // *Geology*. V. 14. P. 835–839.
- Dobruskina I. A. (1987) Phytogeography of Eurasia during the Early Triassic // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. V. 58. P. 75–86.
- Erwin D. H. (1994) The Permian-Triassic extinction // *Nature*. V. 367. P. 231–236.
- Fedorowski J. (1989) Extinction of Rugosa and Tabulata near the Permian-Triassic boundary // *Acta Palaeontologica Polonica*. V. 34. P. 47–70.
- Fortey R. A. (1989) There are extinctions and extinctions: examples from the lower Palaeozoic // *Phil. Trans. Roy. Soc. London*. V. B325. P. 327–355.
- Galimov E. M. (2006) Isotope organic geochemistry // *Organic Geochemistry*. V. 37. № 10. P. 1200–1262. doi:10.1016/j.orggeochem.2006.04.009.
- Galimov E. M., Migdisov A. A., Ronov A. B. (1975) Variations of the isotopic composition of carbonate and organic carbon of sedimentary rocks in the history of the Earth // *Geochemistry International*. V. 12. P. 1–19.

- Goodfellow W. D. et al.* (1989) Geochemical and isotopic anomalies associated with the Frasnian-Famennian extinction // *Historical Biology*. V. 2. P. 51–72.
- Gradstein F. M., Ogg L. G., Smith A. G. et al.* (2004) A geological time scale. New York: Columbia Univ. Press.
- Graham R. W., Dudley R., Aguiler N. M., Gan C.* (1995) Implications of the late Paleozoic oxygen pulse for physiology and evolution // *Nature*. V. 375. P. 117–120.
- Hallam A.* (1989) The case for sea-level change as a dominant causal factor in mass extinction of marine invertebrates // *Phil. Trans. Roy. Soc. London*. V. B325. P. 437–455.
- Hallam A., Wignall P. B.* (1997) Mass extinctions and their aftermath // N.Y. Oxford Univ. Press. 320 p.
- Holser W. T. et al.* (1991) The Permian-Triassic of the Gartnerkofel-1 core (Carnic Alps, Austria): synthesis and conclusions // *Abhand. Der Geol. Bundesanstalt*. V. 45. P. 213–232.
- Horowitz A. S., Pachut J. F.* (1993) Specific, generic, and familial diversity of Devonian bryozoans // *Jour. of Paleontology*. V. 67. P. 42–52.
- House M. R.* (1989) Ammonoid extinction events // *Phil. Trans. Roy. Soc. London*. V. B325. P. 307–326.
- Isozaki Y.* (1994) Superanoxia across the Permo-Triassic boundary: recorded in accreted deep-sea pelagic chert in Japan // *Canadian Soc. of Petrol. Geologists. Memoir*. V. 17. P. 805–812.
- Kelley P. H., Raymond A.* (1991) Migration, origination and extinction of Southern Hemisphere brachiopods during the Middle Carboniferous // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. V. 86. P. 23–39.
- Knoll A. H., Fairchild I. J., Swett K.* (1993) Calcified microbes in Neoproterozoic carbonates: implications for our understanding of the Proterozoic/Cambrian transition // *Palaios*. V. 8. P. 512–525.
- Knoll A. H., Walter M. R.* (1992) Latest Proterozoic stratigraphy and Earth history // *Nature*. V. 356. P. 673–678.
- Knoll A. H., Bambach R. K., Canfield D. E., Grotzinger J. P.* (1996) Comparative Earth history and late Permian mass extinction // *Science*. V. 273. P. 452–457.
- Kozur H. W.* (1998) Some aspects of the Permian-Triassic boundary (PTB) and of the possible causes for the biotic crisis around this boundary // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. V. 143. № 4. P. 227–272.
- Leroux H., Warme J. E., Doukman J.-C.* (1995) Shocked quartz in the Alamo breccia, Southern Nevada: evidence for Devonian impact event // *Geology*. V. 23. P. 1003–1006.
- Loper D. E., McCartney K.* (1986) Mantle plumes and the periodicity of magnetic field reversals // *Geophys. Res. Lett.* V. 13. P. 1525–1528.
- Ma X. P., Bai S. L.* (2002) Biological, depositional, microspherule, and geochemical records of the Frasnian/Famennian boundary beds, South China // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. V. 181. P. 325–346.
- Martin E. E., Macdougall J. D.* (1995) Sr and Nd isotopes at the Permian-Tertiary boundary: a record of climate change // *Chemical Geology*. V. 125. P. 73–100.
- Newell N. D.* (1967) Revolution in the history of life // *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper*. V. 89. P. 63–91.
- Pedder A. E. H.* (1982) The rugose coral record across the Frasnian-Famennian boundary // *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper*. V. 190. P. 485–490.
- Raup D. M.* (1979) Size of the Permo-Triassic bottleneck and its evolutionary implications // *Science*. V. 206. P. 217–218.
- Raup D. M.* (1992) Large-body impact and extinction in Phanerozoic // *Paleobiology*. V. 18. P. 80–88.
- Raup D. M., Sepkoski J. J. Jr.* (1982) Mass extinction in the marine fossil record // *Science*. V. 215. P. 1501–1503.
- Raymond A., Kelley P. H., Blanton C. K.* (1989) Polar glaciers and life at the equator: the history of Dinantian and Namurian (Carboniferous) climate // *Geology*. V. 17. P. 408–411.
- Renne P. R. et al.* (1995) Synchrony and causal relations between Permo-Triassic boundary crises and Siberian volcanism // *Science*. V. 269. P. 1413–1416.
- Rohde R. A., Muller R. A.* (2005) Cycles in fossil diversity // *Nature*. V. 434. P. 208–210.
- Scotese C. R. et al.* (1979) Paleozoic base maps // *Jour. of Geology*. V. 87. P. 217–277.
- Sepkoski J. J. Jr.* (1986) Phanerozoic overview of mass extinctions // *Patterns and processes in the history of life* (ed. D. M. Raup and D. Jablonski). Berlin: Springer-Verlag. P. 277–295.
- Sepkoski J. A.* (2002) Compendium of Fossil Marine Animal Genera / Eds. Jablonski D. & Foote M. // *Bull. Am. Paleontol.* № 363 (Paleontological Research Institution, Ithaca, 2002).
- Smith R. M. H.* (1995) Changing fluvial environments across the Permian-Triassic boundary in the Karoo Basin, South Africa and possible causes of tetrapod extinctions // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. V. 117. P. 81–104.
- Stothers R. B.* (1993) Flood basalts and extinction events // *Geoph. Res. Letters*. V. 20. P. 1399–1402.
- Tappan H., Loeblich A. R. Jr.* (1988) Foraminiferal evolution, diversification, and extinction // *Jour. Paleontology*. V. 62. P. 695–714.
- Tobin K. J., Bergström S. M., De La Garza P.* (2005) A mid-Caradocian (453 Ma) drawdown in atmospheric pCO₂ without ice sheet development? // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. V. 226. № 3–4. P. 187–204.
- Toon O. B. et al.* (1997) Environmental perturbations caused by the impact of asteroids and comets // *Reviews of Geophysics*. V. 35. № 1. P. 41–78.
- Tuckey M. E., Anstey R. L.* (1992) Late Ordovician extinction of bryozoans // *Lethaia*. V. 25. P. 111–117.
- Wang K. et al.* (1991) Geochemical evidence for a catastrophic biotic event at Frasnian/Famennian boundary in South China // *Geology*. V. 19. P. 776–779.
- Yang F.* (1993) Biotic mass extinction and biotic alteration at the Permo-Triassic boundary. Ammonoids // *Permo-Triassic events of South China* (ed. Z. Yang et al.). Beijing. P. 102–108.

РЕЛИКТЫ И «ЖИВЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ» КАК СВИДЕТЕЛИ ИСТОРИИ ФОРМИРОВАНИЯ СОВРЕМЕННОЙ ФАУНЫ ОКЕАНА

О. Н. Зезина

Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН
kap@ocean.ru

Проведен анализ состава и распределения долгоживущих морских донных беспозвоночных и сопоставлены понятия реликтовых таксонов и «живых ископаемых». Выявление родственных им древних групп (по палеонтологическим находкам) показывает источники и пути формирования современных фаун в связи с историческими изменениями условий обитания, которые, в свою очередь, вызваны глобальными перестройками на нашей планете. Показано, что распространение реликтовых родов в современной фауне (на примере брахиопод, моллюсков и иглокожих) делит низкоширотную донную биоту на две хорошо различимые и в то же время взаимосвязанные части: атлантико-западноиндоокеанскую и западнотихоокеанскую (вестпаифическую). Перемещение западнотетического фаунистического центра к берегам Америки после раскрытия северной части Атлантического океана рассматривается как эффект постоянно существующей на нашей планете меридиональной асимметрии, выраженной в приуроченности низкоширотных фаунистических центров к западным шельфам и склонам Тихого, Индийского и Атлантического океанов.

Успехи биоокеанологии последних трех десятилетий в значительной мере связаны с применением новой техники подводных исследований, включая обитаемые подводные аппараты с видеонаблюдением и сбором образцов при помощи механических манипуляторов и пневматических всасывающих устройств.

Современная техника позволила узнать много нового о донном населении так называемой батигальной зоны, простирающейся от кромки шельфа (на глубинах 130–200 м) до основания склонов материков, островов и подводных поднятий (на глубинах около трех километров). В частности, в батигальной зоне были обнаружены реликтовые таксоны донных беспозвоночных животных, которые считались ранее только мелководными (литоральными, приуроченными к приливо-отливной зоне, и сублиторальными, т. е. шельфовыми) или только глубоководными (абиссальными, обитающими на ложе океана глубже трех километров, и ультраабиссальными – обитающими в глубоководных желобах глубже шести километров). По позднейшим подсчетам наибольшее количество реликтовых видов относится к сублиторально-батигальной батиметрической группе (39 %), а от четверти до трети всех реликтовых видов известны только из батигальной зоны, т. е. являются эндемиками этой зоны (табл. 1), которая по площади превосходит шельфовые пространства с морями в 2,4 раза, а без морей в 4,2 раза (Атлас океанов, 1980). Сублиторально-бати-

альные и батигальные реликты составляют 2/3 реликтовых видов (67 %), и по мере увеличения изученности батигальной зоны сублиторально-батигальная группа растет за счет литорально-сублиторальной (шельфовой), как и растет число батигальных эндемиков. То же касается и самой глубоководной батиметрической группы реликтов: по мере роста изученности батигальной зоны глубоководные реликты переходят в разряд батигально-абиссальных. И это подчеркивает ведущую роль батигальной зоны в сохранении реликтовых таксонов в современном океане.

Таблица 1

Распределение реликтовых видов между батиметрическими группами донных беспозвоночных животных (по данным о 106 видах моллюсков, брахиопод, иглокожих и ракообразных)

Батиметрическая группа	% от общего количества реликтов
Литорально-сублиторальная (на шельфах)	15
Сублиторально-батигальная (на шельфах и склонах)	39
Батигальная (на склонах)	28
Батигально-абиссальная (на склонах и ложе океанов и морей)	15
Абиссальная и ультраабиссальная (на ложе и в глубоководных желобах)	3

Таким образом, по современным представлениям (Зезина, 1994; Zezina, 1997) мелководно-батиальные, батиальные и глубоководно-батиальные реликты составляют подавляющее большинство (82 %) среди древних и наиболее медленно эволюционирующих донных морских беспозвоночных животных.

Сохранение реликтов – одна из наиболее волнующих тем исторической биогеографии. Термин «реликт» был впервые введен в зоологическую литературу для объяснения находок ракообразных-мизид в пресноводных озерах как остатков фауны отступившего моря (Loven, 1862). Н. М. Страхов (Страхов, 1932) определил реликтовую (или остаточную) фауну как отличающуюся от господствующей на Земле в данный момент, но сходную с господствовавшей некоторое время назад, а позднее вымершей на большей части территории. Затем подробный анализ экологических и географических критериев современных реликтов дал Я. А. Бирштейн (Бирштейн, 1947). В соответствии с этими критериями в качестве реликтовых таксонов рассматриваются те, которые мало изменились во времени, т. е. характеризуются замедленным темпом эволюции, а также те, которые «уступили» (термин Ч. Дарвина) свои места более усовершенствованным таксонам, но дожили при определенных условиях до наших дней.

«Живыми ископаемыми» принято называть живущие ныне организмы, относимые к видам, а чаще к родам, семействам и таксонам более высокого ранга, описанным ранее на палеонтологическом материале. Широко известны такие примеры «живых ископаемых», как кистеперые рыбы из отряда Coelacanthiformes, считавшегося вымершим в конце мела, и моллюски класса Monoplacophora, известного ранее только из палеозойских отложений с кембрия по девон.

Иногда «живыми ископаемыми» называют ныне живущие организмы, почти не изменившиеся с очень древних времен. В этот разряд попадают синезеленые водоросли (цианобактерии), плауны, хвощи, папоротникообразные, голосеменные, фораминиферы, радиолярии, некоторые двусторчатые моллюски, головоногие моллюски подкласса Nautiloidea, жаброногие ракообразные отряда Notostraca (щитни), хелицерные членистоногие подкласса Xiphosura (мечехвосты), морские лилии подкласса Articulata, полухордовые класса Pterobranchia. При таком подходе, без ограничения высоты ранга таксона и без конкретизации понятия «древний», представление о «живых ископаемых» делается расплывчатым, так как почти все типы животных существуют с раннего палеозоя, а большое число классов, отрядов и семейств современной фауны берет начало в мезозое. Чаще всего к «живым ископаемым» относят наиболее примитивные, низкоорганизованные, но в высокой степени адаптированные формы, считая их медленно эволюционирующими (Зенкевич, 1968; Монин, 1977). В качестве классических примеров обычно приводят щитней рода *Triops* и беззамковых брахиопод рода *Lingula*.

Проблема соотношения реликтов и «живых ископаемых» многосторонне рассмотрена на конкретных примерах из разных систематических групп наземной, пресноводной и морской фаун (Eldredge, Stanley, 1984). Так или иначе, но «живые ископаемые» – это реликты, история которых не отразилась или не прослежена достаточно последовательно в палеонтологической летописи. Во всяком случае, более позднее нахождение таксона в современной фауне отражает более широкое распространение или большую численность его особей в палеосообществах. Таким образом, реликты и «живые ископаемые» – это реальные свидетели существования и развития жизни на Земле.

Важнейшие требования к использованию реликтовых таксонов – надежность в разработке систематики и классификации основных групп морских организмов, как ныне живущих, так и вымерших. Моллюски, брахиоподы и иглокожие в этом отношении наиболее надежны и имеют самую богатую палеонтологическую летопись.

Среди реликтовых форм батиальной зоны, в частности, выделяются наиболее «экзотические». Это, например, беззамковые брахиоподы из класса Craniata со скелетными поддержками в лофофоре – *Neoancistrocrania norfolki*. Вид описан в 1992 г. по материалам французской экспедиции NORFOLK со склонов островов западной части Тихого океана (Laurin, 1992, 1997; Зезина, 2005). Родственные формы рода *Ancistrocrania* известны из меловых отложений Западной Европы и Средней Азии. Среди реликтовых замковых брахиопод интересен род *Septicollarina* с островных склонов западной и центральной частей Тихого океана (Zezina, 1981; Зезина, 1990). Всего по материалам Музея Копенгагенского университета и по сборам экспедиций Института океанологии им. П. П. Ширшова РАН описано два вида этого рода: *S. hemiechinata* и *S. oceanica*. Поскольку они имеют черты, характерные для семейства Aulacothyropsidae, то корни этих реликтовых форм можно искать в триасовых отложениях Европы и Перу, а также в эоценовых отложениях острова Куба. «Экзотическими» реликтами считаются также ныне живущие стебельчатые морские лилии *Gymnocrinus richeri* со склонов острова Новая Каледония в Тихом океане и *Cyathidium foresti* из батиальной зоны северной части Атлантического океана (Азорских островов и подводной горы Грейт Метеор). Оба эти вида относятся к юрским семействам (Арендт, 1974; Миронов, Сорокина, 1998; Roux, 2004).

Для анализа путей распространения реликтовых таксонов необходимо отметить основные черты циркуляции поверхностных и промежуточных вод в Мировом океане на глубинах до 1,5–2,0 км. По современным представлениям все основные океанические течения являются фрагментами глобальных циркуляций гидросферы (рис. 1). Самые крупные из них (субтропические антициклональные круговороты)



Рис. 1. Гидрологическая асимметрия океанов и планетарные апвеллинги: 1 – субтропические круговороты; 2 – субполярные круговороты; 3 – планетарные апвеллинги

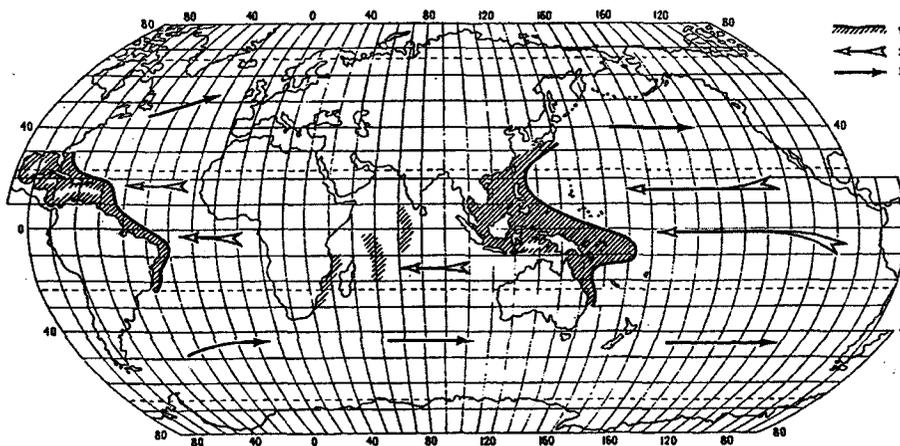


Рис. 2. Преобладающие направления широтного переноса поверхностных вод (2 – в низких широтах, 3 – в умеренных широтах) и расположение фаунистических центров (1)

определяют общую гидрологическую картину океанов. В умеренных и высоких широтах располагаются субполярные циклонические круговороты, обеспечивающие широтную контрастность климата на каждом из этапов существования океанов. На стыке этих гигантских циркуляций решающую роль играют мощные трансокеанические течения. Это Североатлантическое течение, в систему которого входит Гольфстрим, обогревающий Западную Европу, и Северотихоокеанское течение, начало которого идет от Японских островов, вбирает в себя теплые струи Куросио, а на востоке расщепляется у берегов Северной Америки и в конечном счете обогревает берега Аляскинского залива. В южном полушарии аналогом служит Циркумантарктическое течение, изолирующее холодные шельфы и склоны Антарктиды от субтропиков Африканского, Австралийского и Южноамериканского континентов. Эта система течений обеспечивает преимущественный перенос поверхностных вод в низких широтах с востока на запад, а в умеренных широтах с запада на восток (рис. 2).

Разнонаправленность глобальных круговоротов в северном и южном полушариях, зависящая от вращения планеты и силы Кориолиса, определяет важнейшую особенность гидрологической асимметрии океанов: погружение вод на западе и мощный их подъем на востоке Тихого и Атлантического океанов. Относительно стабильный во времени подъем вод на востоке океанов образует систему планетарных апвеллингов. Это Канарский и Бенгельский в Атлантическом океане, Калифорнийский и Перу-Чилийский (= Перуанский) – в Тихом океане. В Индийском океане апвеллинги имеют сезонный характер и зависят от муссонов. Несмотря на постоянство существования планетарных апвеллингов, они пульсируют и перемещаются вдоль меридиана у восточных шельфов и склонов.

Среди характерных особенностей планетарных апвеллингов, имеющих катастрофические последствия для донных животных, нужно отметить:

- 1) несбалансированность пелагических сообществ, когда в толще воды воспроизводится органического вещества больше, чем потребляется;

- 2) выпадение лишней органики в осадок;
- 3) гипертрофия условий обитания для бентоса и заморные явления у поверхности дна;
- 4) обеднение видового состава донных сообществ и возникновение так называемых «фаунистических дыр», по терминологии американского биогеографа Дж. Бриггса (*Briggs*, 1974).

Это означает фаунистическое обеднение у восточных берегов каждого из океанов, которое отмечается для придонных рыб и многих групп донных беспозвоночных и лежит в основе биогеографической асимметрии. Наиболее характерная и важная черта этой асимметрии заключается в приуроченности обогащенных зоотаксонами фаунистических центров, или центров перераспределения фауны, по терминологии А. Н. Миронова (*Миронов*, 2006), к западной части океанов. В частности, среди современных замковых брахиопод западные низкоширотные фауны богаче восточных на видовом уровне в Тихом океане – в 25 раз, в Атлантическом – в 14 раз, в Индийском – в 5 раз. По данным о распространении современных брахиопод в Индийском океане, из-за муссонных подъемов вод у берегов Сомалийского полуострова западноиндоокеанский фаунистический центр смещен от материка на подводные поднятия, а также на шельфы и склоны островов в западной части океана (*Zezina*, 2000, 2001). Картина фаунистической асимметрии известна также для одиночных мадрепоровых кораллов (*Cairns, Keller*, 1993; *Келлер*, 1998). С середины XX в. (*Дьяконов*, 1950) и до сих пор собираются данные и обсуждаются результаты исследования западнотихоокеанского центра распространения иглокожих (*Миронов*, 1983, 1989, 2006).

Реликтовые формы в значительной мере концентрируются в фаунистических центрах. Наиболее богат эндемиками и реликтами западнотихоокеанский центр. По данным о морских ежах (*Миронов*, 1989), именно на западе Индийского океана обнаруживаются родовые таксоны, относимые к наиболее древним, докайнозойским семействам. Западнотихоокеанский фаунистический центр, очевидно, существовал всегда, т. е. все то время, когда на Земле в низких широтах был океан и его западные берега. Этот центр является самым ранним источником для пополнения морской фауны, и он продолжает функционировать до сих пор, поставляя в другие районы океана все новые и новые таксоны.

Второе место по обилию современных видов, в том числе реликтовых, занимает западноатлантический фаунистический центр. Он формировался постепенно по мере раскрытия Атлантического океана, имел несколько источников для своего образования и пополнения. В том числе не последнюю роль в пополнении западноатлантического центра, очевидно, играла фауна Паратетиса и более холодноводных морских водоемов Европы. Несмотря на такие катастрофические события, как раскрытие и расширение Северной Атлантики, а также периодическое осуше-

ние Средиземного моря, западнотетический фаунистический центр постепенно перемещался на запад Атлантического океана (в Вест-Индию). Такая возможность подчеркивается существованием современного трансатлантического переноса личинок и наличием многих видов ныне живущих беспозвоночных (среди брахиопод, иглокожих, кишечнорастворимых и моллюсков) с амфиатлантическими ареалами географического распространения (*Mironov et al.*, 2006). В Центральной и Северной Атлантике на континентальных склонах, а также на склонах и вершинах подводных поднятий обнаружены упомянутые выше реликтовые стебельчатые лилии и многочисленные виды измельчавших замковых брахиопод из древнего (берущего начало с ранней юры) семейства *Cancellothyrididae*.

Оба фаунистических центра, западноатлантический и западнотихоокеанский, связаны друг с другом родством на уровне семейств и даже родов. Для западнотихоокеанских реликтов известны родственные древние формы в юрских, меловых и кайнозойских отложениях Западной Европы. По данным о современных брахиоподах, западноатлантический фаунистический центр проявляет самое близкое родство с западноиндоокеанским (рис. 3). Это может быть как результатом расселения древних западнотетических таксонов в оба океана, так и результатом более позднего обмена фауной вокруг южной оконечности Африканского континента. Более холодноводные элементы западноатлантического центра имеют наиболее вероятную возможность широкого расселения на батинальных и абиссальных глубинах Мирового океана.

Самые древние таксоны современных глубоководных брахиопод также демонстрируют свое происхождение из низкоширотных фаунистических центров. Наиболее нагляден пример всесветно распространенного батинально-абиссального вида замковых брахиопод *Pelagodiscus atlanticus*. Современные представители семейства *Discinidae*, известного начиная с ордовика, в основном заселяют мелководья низких широт, включая высокопродуктивные воды апвеллингов. Силурийские *Pyrodiscus lorrainae* обильно представлены в рифтовых районах Южноуральского палеоокеана. Они обладали крупной раковиной (до 60 мм в длину) и, очевидно, были адаптированы к обитанию в древних гидротермах. Современные мелководные дисциниды гораздо мельче (до 20 мм в длину), но характеризуются столь же хорошо развитыми лофофорами, как и древние формы, а современный глубоководный вид *P. atlanticus* имеет признаки морфологической деградации: его очень тонкая полупрозрачная хитиново-фосфатная колпачковидная раковина не превышает 5 мм в диаметре, а недоразвитые спиральные лопасти лофофора образуют не более одного оборота с рудиментом спирального завитка. Этот реликтовый вид, претерпев вторичное упрощение, приспособился к обитанию в батинальной зоне и на ложе

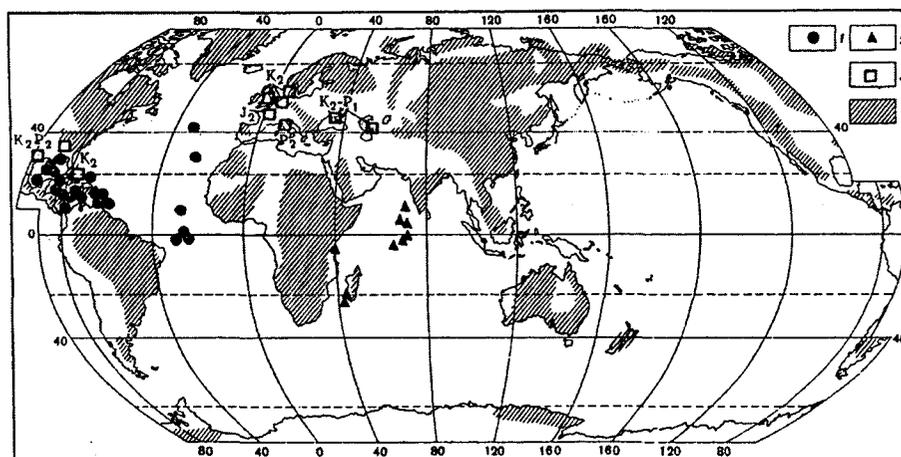


Рис. 3. Современные и древние находки канцеллотироидных родов брахиопод: 1, 2 – современные батияльно-абиссальные *Chlidonophora incerta* в Атлантике и *Chlidonophora chuni* в Индийском океане; 3 – ископаемые находки рода *Chlidonophora* и близкородственных родов *Gisilina*, *Rugia*, *Meonia*, *Disculina*; 4 – суша, не покрывавшаяся морем на протяжении всего мелового периода (по Матсумото, 1967)

океана, включая центральные области океанов с олиготрофными условиями. Имея всесветный ареал и эврибатное распространение (на глубинах от 300 до 6000 м), этот вид оказался эврибионтным, и его находят даже на окраинах гидротермальных полей и в районах холодных высачиваний (сипингов), где донные сообщества существуют за счет хемосинтетической деятельности бактерий, которые сами становятся пищевым ресурсом для беспозвоночных в этих районах.

Измельчавшие и упрощенные виды из древних тепловодных семейств, сумевшие завоевать огромные пространства океанского дна, характерны также для современных замковых брахиопод из семейств *Basiliolidae*, *Platidiidae*, *Phaneroporidae*. Среди немногих видов донных беспозвоночных из олиготрофных областей Мирового океана М. Н. Соколова (Соколова, 1986) упоминает также несколько видов губок из родов *Cladorhiza*, *Asbestopluma*, двустворчатых моллюсков *Arca orbiculata*, *Acar (Bentharca) asperula*, морских уточек *Scalpellum regium*, *S. abyssicola* и тонкие колонии черных шипастых кораллов-антипатарий *Bathypates lyra*. Все они происходят от более продвинутых предков и приобрели некоторые черты вторичного упрощения, расширив при этом ареалы своего географического распространения от приконтинентальных и океанических эвтрофных областей в центрально-океанические олиготрофные. Это явление несколько меняет принятое представление о реликтах и демонстрирует «процветание» угнетенных форм в аберрантных условиях (Зезина, 2003).

Таким образом, существование реликтовых таксонов показывает закономерное для нашей планеты асимметричное распределение фаунистических центров, их изоляцию и родство, постоянство и перемещение, а также проникновение кайнозойских видов, относящихся к древним филогенетическим ветвям, в абиссальные глубины. При этом батияльная

зона на склонах материков, островов и подводных поднятий является не только хранителем древних форм, но и проводником их в соседние океаны и на абиссальные глубины.

Сохранение реликтовых таксонов на данном этапе их изучения показывает, что самые ранние находки реликтовых видов в современной морской фауне относятся к рубежу палеогена и неогена, тогда же берут начало реликты и родового уровня. Это соответствует времени становления кайнозойской термогалинной циркуляции поверхностных, промежуточных и глубинных вод в Мировом океане, когда окончательно сформировалось Циркумантарктическое течение и климат нашей планеты приобрел черты современной сравнительно высокой контрастности. Что касается семейств и таксонов более высокого ранга, к которым принадлежат реликты современной морской фауны, то время их появления различно: от позднего мела и юры до девона и ордовика. Такой разброс данных в значительной мере зависит от различий в понимании объема надсемейственных таксонов, однако в общих чертах согласуется с представлениями о глобальных перестройках, массовых вымираниях и образовании новых филогенетических ветвей.

Литература

- Арендт Ю. А. (1974) Морские лилии циртокриниды // Труды Палеонтологического института АН СССР. Т. 144. С. 1–251.
- Атлас Океанов. Термины, понятия, справочные таблицы. (1980) Л.: Военно-морской флот. 156 с.
- Бириштейн Я. А. (1947) Понятие «реликт» в биологии // Зоологический журнал. Т. 26. Вып. 4. С. 313–330.
- Дьяконов А. М. (1950) Фауна иглокожих Малайского архипелага и ее связь с прошлым и настоящим Мирового

- океана // Труды Ленинградского общества естествоиспытателей. Т. 70. № 4. С. 109–126.
- Зезина О. Н. (1990) Состав и распространение замковых брахиопод на подводных поднятиях восточной части Тихого океана // Труды Института океанологии АН СССР. Т. 124. С. 264–269.
- Зезина О. Н. (1994) Батиаль океана как зона сохранения фаунистических реликтов // Океанология. Т. 34. № 3. С. 404–409.
- Зезина О. Н. (2003) Об эколого-морфологических и эволюционных особенностях брахиопод, обитающих в маргинальных и экстремальных условиях // Палеонтологический журнал. № 3. С. 42–48.
- Зезина О. Н. (2005) О систематическом положении некоторых видов современных брахиопод с подводного хребта Норфолк (Западная Пацифика) // Invertebrate Zoology. V. 2. № 1. P. 29–33.
- Зенкевич Л. А. (1968) Введение // Жизнь животных. Т. 1. М.: Просвещение. С. 7–62.
- Келлер Н. Б. (1998) Особенности географического распространения азоокселятных склерактиний (Cnidaria, Anthozoa) // Океанология. Т. 38. № 2. С. 227–232.
- Матсумото Т. (1967) О природе меловой трансгрессии // Специальный сборник в память профессора Сака. Токио. На яп. яз. Рез. англ.
- Миронов А. Н. (1983) Аккумулятивный эффект в распространении морских ежей // Зоологический журнал. Т. 52. № 8. С. 1202–1208.
- Миронов А. Н. (1989) Меридиональная асимметрия и краевой эффект в распространении морских ежей // Океанология. Т. 29. № 5. С. 845–854.
- Миронов А. Н. (2006) Центры перераспределения морской фауны // Журнал общей биологии. Т. 85. № 1. С. 3–17.
- Миронов А. Н., Соркина О. А. (1998) Морские лилии отряда Нуоцириды (Echinodermata, Crinoidea) // Зоологические исследования. М.: Зоомузей МГУ. № 2. С. 1–117.
- Монин А. С. (1977) История Земли. М.: Наука. 228 с.
- Соколова М. Н. (1986) Питание и трофическая структура глубоководного макробентоса. М.: Наука. 208 с.
- Страхов Н. М. (1932) Задачи и методы исторической геологии. М.; Л. 147 с.
- Briggs J. (1974) Marine Zoogeography. N.Y.: McGraw Hill. 250 p.
- Cairns S. D., Keller N. B. (1993) New taxa and distributional records of Azooxantellata Scleractinia (Cnidaria, Anthozoa) from the tropical South-West Indian Oceans, with comments of their zoogeography and ecology // Annals of the South African Museum. V. 103. P. 213–292.
- Eldredge N., Stanley S. M. (eds.) (1984) Living fossils. N.Y.; Berlin: Springer Verlag. 291 p.
- Lawrin B. (1992) De'couvert d'un squelette de soutien du lophophore chez un brachiopode inarticule // C. R. Acad. Sci. Paris. T. 314. Ser. 3. P. 343–350.
- Laurin B. (1997) Brachiopodes re'colte's dans les eaux de Nouvelle-Cale'donie et des iles Loyaute', Matthew et Chesterfield // Me'moires du Mu'seum National d'Histoire Naturelle. V. 176. P. 411–471. (Re'sultats de Campagnes MUSORSTOM).
- Loven S. (1862) Om Crustaceer i Venern och Vettern // Ofv. Kngl. vet.-akad. fo'hrhandel. Bd. 18. S. 285–314.
- Mironov A. N., Gebruk A. V., Southward A. J. (ed.) // (2006) Biogeography of the North Atlantic Sea Mounts. Moscow: MKM Scientific Press. 196 p.
- Roux M. (2004) New hyocrinid crinoids (Echinodermata) from submersible investigations in the Pacific Ocean // Pacific Science. University of Hawaii Press. V. 58. № 4. P. 597–613.
- Ze'zina O. N. (1981) Recent deep-sea Brachiopoda of the Western Pacific // Galathea Report, Copenhagen. V. 15. P. 7–20.
- Ze'zina O. N. (1997) Biogeography of the bathyal zone // Advances in Marine Biology. London: Academic Press. V. 32. P. 389–426.
- Ze'zina O. N. (2000) Eutrophication at upwelling regions and its importance for the global biogeography of bottom fauna // Pacific Congress (PACON)-99, Proceedings. Honolulu: PACON International. P. 299–304.
- Ze'zina O. N. (2001) Global surface water circulation and the main features of marine benthic biogeography // Brachiopods: Past and Present / Ed. by C. H. C. Brunton, L. R. M. Cocks, S. L. Long. London: Taylor and Francis. (The Systematics Association Special Volume Series. V. 63). P. 102–107.

НАКОПЛЕНИЕ УГЛЕРОДИСТЫХ И ФОСФАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В ФАНЕРОЗОЕ В СВЯЗИ С ИНТЕНСИВНОСТЬЮ ВУЛКАНИЗМА

Г. Н. Батури

*Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН
gbatur@ocean.ru*

Судя по распределению абсолютных масс фанерозойских пород, интенсивность вулканизма контролирует процесс накопления в осадках не только карбонатного и органического углерода, но и массы осадочного материала в целом, включая фосфор. Очевидно, что вулканизм способствует интенсификации физического и химического выветривания на континентах и соответственно усилению стока фосфора в Мировой океан. При этом дополнительным источником фосфора являются туффиты, содержащие относительно подвижной фосфор. Сочетание поставки вулканогенного CO_2 и полигенного фосфора обеспечивает рост первичной продукции водоемов и накопление в осадках органического углерода и фосфора. При этом максимумы накопления в осадках рассеянного углерода и фосфора сочетается со стратиграфическим распределением значительной части месторождений каустобиолитов и фосфоритов, что свидетельствует в пользу биогенного происхождения нефти и фосфоритов.

Введение

Проблемы геологии и биогеохимии углерода и фосфора как главнейших биогенных элементов рассматривались в работах В. И. Вернадского, А. П. Виноградова, М. Е. Виноградова, А. Б. Ронова, Э. М. Галимова, А. П. Лисицына и многих других ученых, но простор для дальнейших исследований остается. Так, вопрос о влиянии эндогенных процессов (в первую очередь, вулканизма) на концентрацию соединений углерода и фосфора в осадочных породах трактуется неоднозначно. По мнению одних исследователей, генезис углеродистых и фосфатных отложений связан с эндогенными процессами (Д. И. Менделеев, П. Н. Кропоткин, Н. С. Шатский, А. С. Соколов), по мнению других – с экзогенными (Д. Меррей, И. М. Губкин, А. Д. Архангельский, Н. Б. Вассоевич, А. В. Казаков, Э. М. Галимов, В. Н. Холодов).

В связи с этим целесообразно вернуться к рассмотрению этого вопроса с использованием накопленных данных о соотношении абсолютных масс вулканитов с абсолютными массами рассеянного и сконцентрированного (в форме месторождений) углерода и фосфора в осадочных толщах фанерозойского возраста, по которым имеются более достоверные данные, чем по докембрийским породам. Предварительно следует также с целью сопоставления кратко остановиться на основных особенностях процесса распределения этих элементов в современных отложениях.

Биомасса и первичная продукция органического вещества

подавляющая часть органического вещества современной биосферы создается в результате фотосинтетической активности автотрофных фотосинтезирующих организмов. Основными автотрофами на континентах являются леса, травы и сельскохозяйственные культуры, растительность рек и озер, а также болот. В океане основными автотрофами являются фитопланктон, в меньшей степени макрофиты и синезеленые водоросли (или цианобактерии), распространенные как в морских, так и в пресных водоемах. В современном океане диатомовые водоросли синтезируют более 50 % всего органического вещества. В частности, в зоне апвеллинга у берегов юго-западной Африки биомасса фитопланктона состоит на 91,7 % из диатомовых, 7,2 % из перидиней и 0,7 % из синезеленых водорослей. В центральных областях Тихого, Атлантического и Индийского океана имеются зоны с преобладанием перидиней и кокколитофриды (Зенкевич, 1963; Зернова, 1974; Семина, 1974; Виноградов, 2004). Все эти организмы используют с помощью хлорофилла солнечную энергию, потребляя углекислоту и воду для производства органического вещества и кислорода.

По современной оценке, основанной на спутниковых данных по распределению в водах океана хлорофилла, первичная годовая продукция фитопланктона составляет около 100 млрд т (Виноградов, 2004).

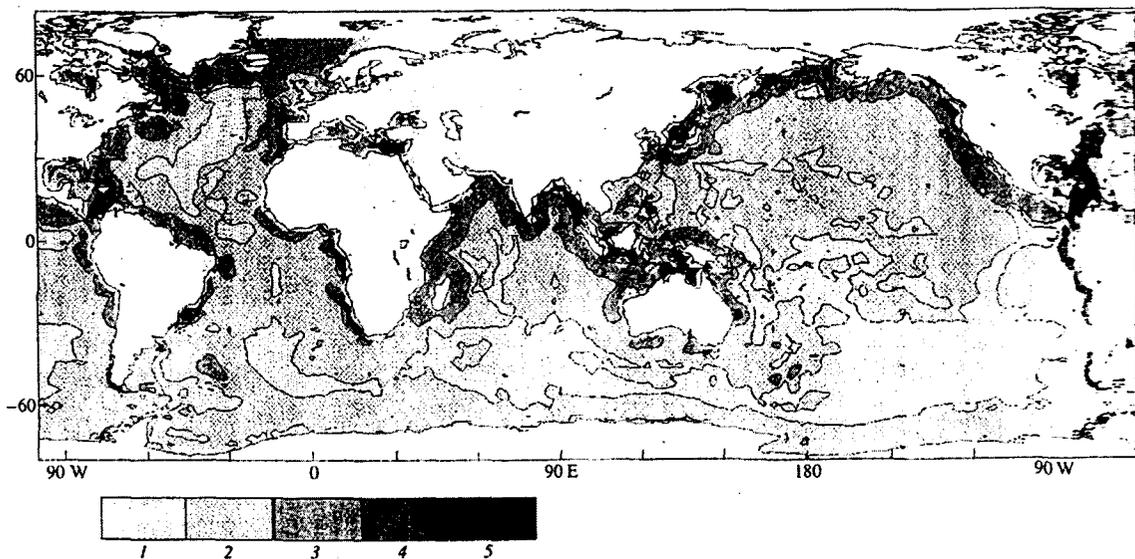


Рис. 1. Распределение $C_{\text{орг}}$ в верхнем слое осадков Мирового океана, в % (Романкевич, 1977) 1 – $< 0,25$; 2 – $0,25-0,5$; 3 – $0,5-1,0$; 4 – $1,0-2,0$; 5 – $> 2,0$

Согласно имеющимся оценкам, общая биомасса первичных продуцентов на континентах составляет в пересчете на органический углерод 560 млрд т, а в океане – менее 1 млрд т. При этом большая часть биомассы первичных продуцентов на континентах приходится на долю лесов и саванн (91 %), а на долю обработанных земель приходится лишь 3 %. В океанах доли биомасс фитопланктона и фитобентоса близки – 40 и 60 %.

Что касается годовой первичной продукции органического углерода, то на континентах она составляет, по оценке В. А. Успенского (1956), 60 млрд т органического углерода, то есть существенно ниже, чем в океане. Основные продуценты органического вещества на континентах – растительность лесов и саванн, на долю которых приходится 68 % валовой продукции. При сопоставлении соотношения величины первичной продукции к биомассе продуцентов оказывается, что на континентах наименее эффективны в этом плане леса (0,05), а наиболее продуктивны озера и реки (19,0). В океане это соотношение составляет для фитобентоса 46 и для фитопланктона 250, что обеспечивает океану лидирующее значение в общем балансе первичной продукции в современной биосфере.

Распределение и накопление биогенных компонентов в современном седиментогенезе

В глобальном плане наиболее значительные массы органогенных отложений связаны с океанами и морями. В связи с этим приведем краткий обзор современных океанских отложений, обогащенных органическим веществом и фосфором.

Органический углерод

Данные по распределению содержаний и абсолютных масс этих компонентов в осадках приведены в работах А. П. Лисицына, Е. А. Романкевича, Ю. А. Богданова и многих других исследователей, которые выявили следующие закономерности.

Распределение в осадочных отложениях органического вещества, оцениваемого в процентном содержании органического углерода, крайне неравномерно и колеблется в пределах от менее 0,1 до более 10 %, составляя в осадках океана в среднем около 0,7 %. Минимальные содержания характерны для глубоководных пелагических осадков, а максимальные тяготеют к приконтинентальным зонам – к шельфам и континентальным склонам, что совпадает с зонами максимальной биологической продуктивности (рис. 1).

На шельфах Перу-Чили, Калифорнии, юго-западной окраины Африки распространены осадки, в которых концентрация органического углерода достигает 5–10 %, а в отдельных случаях более 20 % (Calvert, Price, 1983), что является основанием относить их к современным аналогами распространенных в древних осадочных толщах черных сланцев. Обогащенные органическим углеродом осадки распространены также на дне глубоководных впадин внутренних морей – Черного и Балтийского.

Схема распределения абсолютных масс органического углерода (в $\text{мг}/\text{см}^2/1000 \text{ л}$) на дне океана, составленная на основе совмещения данных по скоростям седиментации и по содержанию $C_{\text{орг}}$ в осадках, близка к предыдущей и также свидетельствует о приуроченности подавляющей части захороненной органики к континентальным окраинам, но при этом ареалы распространения обогащенных органикой осадков значительно расширяются, особенно в Атлантическом океане.

Таблица 1

Скорость накопления органического углерода в осадках, первичная продукция и коэффициент фоссилизации $C_{орг}$ в океане (Савенко, 2000; Батурин, 2006)

Типы осадков	Площадь, млн км ² (отн. %)	Скор. седим. 10 ⁶ т/год	Среднее содержание и скорость накопления $C_{орг}$		ПП 10 ⁹ т/г	Кэф. фос-сил., %
			%	10 ⁶ т/г		
Все осадки шельфа и склона	90 (25)	13575	0,87	118	40	0,30
Терриген. гемипелаг.	20,6 (5,7)	1236	0,57	7,0	3,9	0,18
Известков. пелагич.	114,5 (31,7)	3435	0,38	13,1	17,7	0,07
Кремнист пелагич.	43,3 (12,0)	217	0,30	0,7	10,3	0,007
Красные глины	82,8 (23,0)	331	0,27	0,9	8,6	0,010
Вулканогенные	9,5 (2,6)	48	0,32	0,2	2,3	0,009

Минимальные абсолютные скорости накопления $C_{орг}$ составляют менее 0,1, максимальные могут существенно превышать 20 мг/см²/1000 л. (Ветров, Романкевич, 1977; Ветров и др., 1977).

Часть органического вещества, создаваемого в процессе фотосинтеза или хемосинтеза, затрачивается на дыхание организмов-автотрофов, но подавляющая часть потребляется гетеротрофами. Наряду с этим имеет место распад органического вещества под влиянием содержащихся в нем ферментов (Манская, Дроздова, 1964; Батурина, Мишустина, 1975; Батурина, 1980; Мишустина, Батурина, 1984; Корнеева и др., 1993; Корнеева, Романкевич, 1994; 1998) и в ходе процессов окисления. В результате в осадочных породах фиксируется обычно лишь незначительная доля органики, произведенной первичными продуцентами. Для ее оценки используется коэффициент фоссилизации – соотношение количеств первоначально созданного и захороненного в осадках органического углерода в % (Успенский, 1956; Романкевич, 1977; 1988).

Оценить эту величину в глобальном масштабе для современных континентов можно лишь частично и крайне приблизительно. Как считал В. А. Успенский (1956), для почв она близка к нулю, для болот составляет 8,60 %, для озер и рек 42,2 %.

Для осадков Мирового океана, по расчетам того же автора, этот коэффициент составляет 1,04 % на шельфе, 0,37 % на континентальном склоне и 0,06 % в глубоководной зоне. Полагая, что суммарная глобальная первичная продукция континентов и океана составляет (в пересчете на органический углерод) 60 млрд т, а количество фиксируемого во всех континентальных и океанских осадочных отложениях $C_{орг}$ 518 млн т, он пришел к выводу, что интегральный коэффициент фоссилизации органического вещества в современных условиях равен 0,80 %.

Позднее коэффициент фоссилизации органического углерода в Мировом океане был оценен Е. А. Романкевичем (1977) исходя из следующих данных: масса ежегодно фиксируемого в осадках органического

углерода – 85 млн т (из которых примерно треть приходится на долю морей) и величина годовой первичной продукции фитопланктона – 21,1 млрд т. В результате коэффициент фоссилизации органического углерода в осадках Мирового океана был оценен цифрой 0,40 %.

В продолжение этой работы была составлена карта распределения коэффициентов фоссилизации органического углерода в осадках современного океана с помощью компьютерного метода путем деления сетки абсолютных масс $C_{орг}$ на сетку первичной продукции по версии Бергера (Berger, 1989), при грациях от менее 0,01 до более 0,5 % (Ветров, Романкевич, 1997). Но наряду с этим в некоторых высокопродуктивных районах океана, а также в морях, коэффициенты фоссилизации органического углерода достигают 5–10 % и более (Muller, Suess, 1979; Muller et al., 1983).

Имеющиеся в настоящее время новые данные по скорости накопления осадков, содержанию и распределению в них органического углерода и по величине первичной продукции позволяют дать следующие оценки зональных коэффициентов фоссилизации органического вещества в океане (в %): для осадков подводных окраин континентов (шельф и континентальный склон) – 0,30, для терригенных гемипелагических осадков – 0,18, известковых пелагических – 0,07, кремнистых пелагических – 0,007, красных глубоководных глин – 0,010 и вулканогенных 0,009 (табл. 1).

Что касается форм нахождения органического вещества в осадках, то они зависят от его происхождения, степени вовлечения в пищевые цепи, глубины океана, окислительно-восстановительной среды в воде и осадке. Важное значение имеет, в частности, тот факт, что значительная часть органического вещества достигает дна благодаря пеллетному транспорту, то есть в виде копролитов зоопланктона (Лисицын, Виноградов, 1983).

Вклад терригенной органики в океанский баланс невелик. По оценке Романкевича (1977), в океан ежегодно поступает в составе речного стока 212 млн т

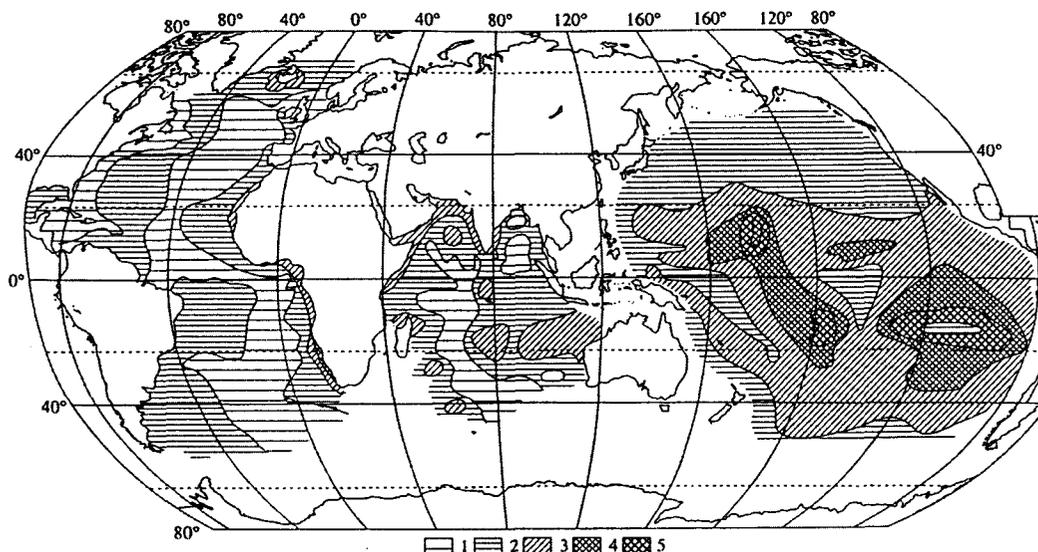


Рис. 2. Распределение фосфора (%) в осадках Мирового океана по данным (Батурин, Севастьянова, 1986; Емельянов, Романкевич, 1979; Baturin, 1988; Baturin et al., 1995)

растворенного и 392 млн т взвешенного органического углерода, а по оценке В. С. Савенко (1995) – соответственно 211 и 463 млн т, что в сумме составляет менее 1 % относительно первичной продукции океанской биоты.

Фосфор

Распределение в осадках океана рассеянного фосфора (рис. 2) в целом сходно с распределением органического углерода, но отличается тем, что в юго-восточной части Тихого океана, в пределах Восточно-Тихоокеанского поднятия, выявлена зона его повышенной концентрации, опосредованно связанной с гидротермальной активностью: фонтанирующие на дне гидротермальные растворы обогащены растворенным двухвалентным железом, которое окисляется при контакте с морской водой и сорбирует фосфор из морской воды (Berner, 1973).

Абсолютные массы рассеянного фосфора распределяются на дне океана в целом по той же схеме, которая характерна для органического углерода. На подводных окраинах континентов (шельф и континентальный склон) ежегодно накапливается около 9 млн т P, в зоне распространения терригенных гемипелагических отложений 0,8, в составе известковых и кремнистых осадков соответственно 1,8 и 0,13, в красных глубоководных глинах 0,5, в вулканогенных и металлоносных осадках соответственно 0,055 и 0,15 – всего около 13 млн т. При этом доля геохимически подвижного (реакционноспособного) фосфора в осадках колеблется от < 20 до 49 %, составляя в среднем около 25 % (Батурин, Савенко, 1997; Батурин, 2004).

Формы фосфора в донных осадках разнообразны, что обусловлено его связью с различными компонентами (Berner et al., 1993). В зависимости от типа

осадка, существенная часть фосфора может быть связана с литогенными компонентами; в терригенных осадках эта доля может превышать 50 %. Доля фосфора, связанного с гидроксидами железа, также колеблется в широких пределах, от следов в восстановленных осадках до 50 % и более в окисленных железистых осадках. Сорбированного фосфора в осадках относительно мало, обычно в пределах 2–7 %.

Наибольший интерес представляет аутигенный геохимически подвижный фосфор, доля которого составляет по различным оценкам от 20 до 49 %. Предполагается, что в осадках с низким содержанием карбоната и биогенного фосфата (костного детрита) вся эта фракция состоит из микрочастиц апатита, формирующегося в осадках континентальных окраин, по всей видимости, повсеместно (Berner et al., 1993; Kim et al., 1999; Reimers et al., 1996; Ruttenberg, 1992; Ruttenberg, Berner, 1993).

В связи с тем, что фосфор является важнейшим биогенным элементом, лимитирующим первичную продукцию водоемов, возникает вопрос о том, насколько антропогенный фактор может влиять на величину первичной продукции Мирового океана.

Оценки поступления общего фосфора в Мировой океан из различных экзогенных источников показали, что в доантропогенный период его годовая поставка была примерно вдвое ниже (14–20 млн т), чем современная (около 31 млн т) (Савенко, 2000; Compton et al., 2000). Это привело к увеличению (по крайней мере локально) первичной продукции океанского фитопланктона, росту концентрации растворенного органического углерода в морской воде (Горшков, 1991) и, вероятно, изменению режима обмена углекислотой в системе океан–атмосфера (Савенко, 1995; 2000).

Что касается рудной концентрации фосфора в океане, то она проявляется в форме скоплений фос-

Таблица 2

Геохимический баланс углерода и фосфора в океане

Статья баланса	Углерод			Фосфор
	С _{карб}	С _{орг}	С _{общ}	
<i>Поступление</i>				
<i>Растворенные вещества:</i>				
Речной сток	502	211	713	5,4
Подземный сток	91	12	103	0,1
Ледовый сток	–	2	2	–
<i>Твердые вещества:</i>				
Речной сток	63	463	526	18,8
Ледовый сток	32	6	38	1,4
Абразия берегов и дна	11	2	13	0,4
Атмосферные выпадения	19	174	193	1,7
Пирокластика	17	–	17	3,3
<i>Газообразные вещества:</i>				
Дегазация базальтовых магм	54	–	54	–
Сумма	789	870	1659	31,1
<i>Выведение</i>				
Осадкообразование	883	166	1049	13,8
Вынос в атмосферу	(584)	26	(610)	(0,02)
Сумма	1467	192	(1659)	13,8

фатных пеллет, конкреций и костного материала (вплоть до формирования костных брекчий) преимущественно на континентальных окраинах и в значительно меньшей степени в виде фосфатизированных известняков на некоторых подводных горах, но современное фосфатонакопление сосредоточено в зонах наиболее мощных прибрежных апвеллингов на шельфах Перу-Чили и Намибии (Батурин, 1969; 1978; 2004).

Карбонат кальция

В отличие от органического вещества, первичными продуцентами которого является преимущественно фитопланктон, карбонат кальция производится преимущественно гетеротрофными организмами. В планктонных сообществах таковыми являются планктонные фораминиферы, птероподы и кокколитофориды. Бентосные биогенные сообщества более разнообразны: это бентосные фораминиферы, моллюски, кораллы, мшанки, морские ежи (гетеротрофы), а также известковые водоросли (автотрофы).

Диапазон содержаний карбоната кальция в донных осадках находится в пределах от следов до 99 %. Его распределение носит сложный характер в связи с тем, что оно контролируется многими факторами, включая первичную продукцию фитопланктона как основного первоисточника пищи (органического вещества), глубину океана (влияющую на раствори-

мость карбоната кальция), интенсивность литогенного осадконакопления (то есть разбавляющее влияние бескарбонатного материала).

В отличие от схем распределения в осадках органического углерода и фосфора, основные зоны накопления карбоната кальция (более 50 % CaCO₃) располагаются в пределах от 50° с. ш. до 50° ю. ш. Собственно карбонаты, содержащие более 70 % CaCO₃, распространены на 18 % площади Атлантического и 32 % площади Индийского океана, но почти отсутствуют в Тихом океане (Лисицын, 1978).

Схема распределения абсолютных масс карбонатов в осадках океана значительно отличается от схемы распределения их процентных содержаний, поскольку амплитуда процесса карбонатонакопления затушевывается поступлением в осадки терригенного, кремнистого и вулканогенного материала.

По расчету В. С. Савенко (1995), абсолютные массы карбонатного углерода (млн т/год) распределяются по площади Мирового океана следующим образом: на долю осадков шельфа приходится 139, континентального склона – 324, терригенных гемипелагических осадков – 11, карбонатных – 270, кремнистых – 0,6, красных глубоководных глин – 2, вулканогенных – 0,4 и коралловых рифов – 111; кроме того, в процессе вторичных изменений экспонированных на дне базальтовых пород последние поглощают 25 млн т карбонатного углерода, что в сумме составляет 883 млн т С_{карб}. Таким образом, в современном океане количество поступающего на дно карбонатного углерода примерно в 6 раз выше по сравнению с органическим углеродом. Балансовые расчеты накопления в океане абсолютных масс карбонатного углерода, органического углерода и фосфора выявили следующую картину (табл. 2):

Оказалось, что общее количество поступающего в современный океан из различных источников карбонатного и органического углерода (1659 млн т год) значительно превышает то количество, которое накапливается в донных отложениях (1049 млн т год). Вероятно, эта неувязка свидетельствует о том, что на протяжении достаточно длительного по геологическим масштабам времени значительная масса углерода (порядка 600 млн т год) выделялась из океана в атмосферу в форме CO₂ (Савенко, 1995; 1999; 2000).

Однако данные о собственно современном потоке CO₂ между океаном и атмосферой (включая результаты прямых измерений) свидетельствуют о его противоположном направлении – из атмосферы в океан, что обусловлено интенсификацией биологической продуктивности океана (и, соответственно, повышенным потреблением углекислоты) в связи с повышением примерно вдвое поставки в океан фосфора в результате антропогенного изменения состава речного стока (Савенко, 2000). О том же свидетельствует повышение содержания растворенного органического углерода в океане за индустриальную эру (Горшков, 1991).

Таблица 3

Распределение углерода и фосфора в фанерозойских отложениях

Возраст (млн л)	Масса пород 10 ¹⁵ т		Масса С, 10 ¹² т		Содержание С, %		Масса Р, 10 ¹² т			Отн. % Р вул- кан.	Накопл. С, 10 ¹² т/10 ⁶ л		С _{кар} / С _{орг}
	Оса- дочн.	Вул- каног	Ор- ган.	Кар- бон.	Ор- ган.	Кар- бон.	Тер- риг.	Кар- бон.	Вул-ка- ног.		Ор- ган.	Кар- бон.	
N ₂ (3,7)	21,16	2,24	100	140	0,47	0,66	13,46	0,19	2,46	15,0	14	20	1,42
N ₁ (16)	40,13	5,57	310	770	0,77	1,89	23,03	2,02	6,13	19,7	19	48	2,52
P ₃ (10)	21,56	2,04	200	250	0,93	1,11	13,01	0,66	2,24	14,1	17	21	1,23
P ₂ (22)	43,62	7,78	420	1790	0,96	4,06	20,86	4,997	8,56	24,9	20	85	4,25
P ₁ (11)	12,54	2,46	100	440	0,74	3,25	6,72	1,38	2,71	25,1	12	55	4,58
K ₂ (35)	98,56	22,04	620	4070	0,63	4,09	45,52	11,66	24,24	29,8	18	119	6,61
K ₁ (40)	106,80	21,39	750	3040	0,70	2,82	55,53	9,19	23,53	26,7	23	95	4,13
J ₃ (25)	55,95	6,55	590	2310	1,05	4,09	25,88	6,94	7,20	18,0	28	110	3,93
J ₂ (10)	49,59	5,71	490	1580	0,99	3,15	24,99	4,79	6,28	17,4	33	105	3,18
J ₁ (20)	46,53	5,57	280	1450	0,60	3,09	23,18	4,67	6,13	18,0	16	85	5,31
T ₃ (15)	59,44	21,17	220	1900	0,37	3,16	30,93	5,10	23,29	39,3	9	76	8,44
T ₂ (10)	22,26	11,04	40	920	0,18	4,09	10,48	2,64	12,14	48,1	4	92	23,00
T ₁ (15)	23,37	4,73	60	760	0,26	3,21	12,60	1,72	5,20	26,6	4	51	12,70
P ₂ (20)	37,83	6,97	100	1230	0,26	3,17	21,36	2,14	7,67	24,6	5	61	12,20
P ₁ (15)	61,76	23,74	220	4130	0,36	6,54	20,40	13,06	26,11	43,8	9	165	18,30
C ₂₋₃ (33)	69,25	10,95	380	3250	0,55	4,58	29,21	10,45	12,04	23,3	10	81	8,10
C ₁ (32)	60,48	25,62	550	4780	0,91	7,72	14,55	16,38	28,18	47,7	22	191	8,68
D ₃ (20)	54,84	26,46	360	2800	0,66	4,98	22,04	9,00	29,11	48,4	24	186	7,75
D ₂ (13)	58,65	22,85	290	2880	0,49	4,79	24,40	9,08	24,70	43,2	18	180	10,00
D ₁ (22)	53,22	14,78	80	1560	0,15	2,87	28,05	4,33	16,26	33,4	3	65	21,70
S (35)	65,06	6,64	180	2130	0,28	3,24	33,29	5,96	7,30	15,7	5	60	12,00
O (60)	92,55	17,95	480	3990	0,52	4,27	44,02	10,66	19,74	26,4	9	72	8,00
C ₃ (20)	44,53	3,47	80	2210	0,18	4,92	17,20	7,70	3,82	13,3	3	88	19,30
C ₂ (28)	49,20	5,40	140	2630	0,28	5,28	18,26	9,08	5,94	17,8	5	87	17,40
C ₁ (22)	56,25	8,85	2307	3080	0,41	5,42	20,81	10,42	9,73	24,0	9	123	13,70
∑ (542)	1306	292,1	7270	54090	0,56	4,14	600,6	164,2	321,4	29,6	12	95	7,92

Биогенный кремнезем

Продуцентами биогенного кремнезема (опала) в современном океане являются диатомовые водоросли, силикофлагелляты (фитопланктон) и радиолярии (зоопланктон).

В составе диатомового планктона южной приантарктической области доминируют диатомовые, а в экваториальной зоне – радиолярии (Лисицын, 1978).

Содержание биогенного опала в донных отложениях океана варьирует от менее 1 до 72 %. Выделены три пояса современного биогенного кремнезема: южный пояс, охватывающий почти сплошной полосой Антарктику; северный пояс, развитый в Тихом океане, включая окраинные моря – Охотское, Берингово и Японское; приэкваториальный, проявляющийся в Тихом и Индийском океанах. Основным является южный пояс, где накапливается основная масса (более 70 %) биогенного кремнезема.

Скорость накопления биогенного опала на дне пелагической зоны океана колеблется в пределах от менее 0,01 до более 0,5 г/см²/1000 л и в целом соответствует схеме распределения его содержаний в верхнем

слое донных осадков. Суммарная масса биогенного опала, ежегодно накапливающегося в пелагических осадках, оценивается цифрой 171,83 млн т, из которых на долю Атлантического океана приходится 26,25 %, Индийского 36,02 % и Тихого 37,72 %. Предполагается, что в зонах прибрежного апвеллинга дополнительно накапливается порядка 100 млн т, что в сумме составляет порядка 270 млн т. С речным стоком в океан ежегодно поступает, по современным оценкам, около 450 млн т кремнезема. Из этого следует, что с учетом пределов точности использованных методов оценки, геохимический баланс обмена аморфным кремнеземом между океаном и континентами соблюдается и гидротермальный источник его поставки в океан не имеет существенного значения (Лисицын, 1978).

Рассеянный углерод и фосфор в осадочной оболочке Земли

В осадочных толщах углерод находится в минеральной (преимущественно карбонатной) и органической форме. Формы фосфора в осадках более раз-

нообразны, но в данном случае он разделен на три категории, приуроченные к терригенным, карбонатным и вулканогенным породам.

В качестве исходного материала воспользуемся наиболее надежными данными по балансу осадочных пород литосферы, представленными в трудах А. Б. Ронова с соавторами (Ронов, 1976; 1980; 1993; Ронов, Корзина, 1960; Ронов и др., 1990).

В табл. 3 приведены заимствованные из цитированных выше работ исходные данные о распределении названных элементов в осадочных породах фанерозоя и результаты некоторых выполненных нами на этой основе дополнительных расчетов.

Длительность рассматриваемых в таблице стратиграфических интервалов колеблется от 3,7 (плиоцен) до 60 (ордовик) млн л соответственно возрастной шкале, принятой ко времени публикации работы Ронова (1993). Позднее в эту шкалу были внесены некоторые поправки (Gradstein, Ogg, 2004; Gradstein et al., 2004), которые не имеют в данном случае принципиального значения и не меняют результатов последующих расчетов; в связи с этим результаты расчетов названного автора приводятся в первоизданном виде.

Общая масса осадочных пород в рассматриваемых стратиграфических интервалах колеблется в пределах от $21,16 \times 10^{15}$ (плиоцен) до $106,81 \times 10^{15}$ т (нижний мел), достигая в целом $1305,95 \times 10^{15}$ т. При этом средняя скорость накопления осадков менялась от 1,6 (палеоцен) до 5 (средний силур) млрд т, составляя в целом для фанерозоя 2,8 млрд т.

Среднее содержание органического углерода колеблется от 0,15 % в нижнедевонских осадочных породах до 1,05 % в верхнеюрских, составляя в среднем для фанерозоя 0,56 %. Содержание карбонатного углерода минимально в плиоценовых породах (0,66 %) и максимально в нижнекарбонных (7,72 %), при среднем для фанерозоя 4,14 %. Пересчитывая последние три цифры на карбонат кальция (коэффициент пересчета 8,33), получим соответственно 5,5, 64,3 и 34,5 %. Общая масса органического углерода в стратиграфических интервалах меняется от 4 (средний триас) до 75 (нижний мел) трлн т (727 во всем фанерозое). Соответствующие цифры для карбонатного углерода составляют: от 14 (плиоцен) до 478 (нижний карбон) и в целом для фанерозоя 5409 трлн т.

В связи со значительной разницей в длительности стратиграфических интервалов средние скорости накопления пород и содержащихся в них элементов имеют иной характер. Так, скорость накопления органического углерода меняется от 3 (верхний кембрий и нижний девон) до 33 (средняя юра), составляя в среднем для всего фанерозоя 12 трлн т/млн л. Соответственно, карбонатный углерод накапливался со скоростями от 20 (плиоцен) до 191 (нижний карбон), в среднем 95 трлн т/млн л.

При сопоставлении скоростей накопления двух форм углерода выясняется, что соотношение $C_{\text{орг}}/C_{\text{карб}}$ меняется с возрастом неравномерно, но в целом зако-

номерно, уменьшаясь от древних пород к более молодым. По данным Ронова (1993), в породах верхнего протерозоя это соотношение составляет в среднем 0,06, в породах нижнего палеозоя – 0,08, верхнего палеозоя – 0,10, мезозоя – 0,19, кайнозоя – 0,33. В осадках современного океана это соотношение можно оценить, судя по расчетам Савенко (1995), величиной 0,16–0,19.

Переходя к поведению в стратиграфическом разрезе фосфора, необходимо отметить, что имеющиеся по этому вопросу сведения не подвергались (подобно $C_{\text{орг}}$ и $C_{\text{карб}}$) систематическому обобщению, что вынуждает нас пользоваться средними содержаниями этого элемента в рассматриваемых типах пород – терригенных, карбонатных и вулканогенных. По данным Ронова (1993), эти средние содержания равны соответственно 0,065 %, 0,043 % и 0,110 %. В той же работе приведены массы названных пород, что позволяет оценить массы заключенного в них фосфора.

По стратиграфическим интервалам величина масс фосфора (в трлн т) колеблется следующим образом. В терригенных породах – от 6,72 (палеоцен) до 55,53 (нижний мел) в карбонатных породах – от 0,18 (плиоцен) до 11,50 (нижний карбон), в вулканогенных породах – от 2,24 (олигоцен) до 24,27 (верхний мел). Суммарная масса фосфора в фанерозойских отложениях составляет 1086, возрастая от карбонатных пород (164,2) к вулканогенным (321,4) и терригенным (600,6).

При расчете на единицу времени картина распределения фосфора, так же как и в случае с формой углерода, значительно меняется в связи с разной продолжительностью стратиграфических подразделений. Минимальные и максимальные скорости накопления фосфора (в млрд т/тыс л) в терригенных породах составляют 0,45 (нижний карбон) и 2,62 (верхний триас), в карбонатных породах – 0,02 (плиоцен) и 0,70 (средний девон), в вулканогенных породах – 0,19 (верхний кембрий) и 1,90 (средний девон), а суммарного фосфора – 0,98 (палеоцен) и около 4,50 (средний девон и верхний триас).

Приведенные выше данные представлены в графической форме на рис. 5, демонстрирующем распределение по стратиграфическим интервалам масс вулканогенных пород, органического углерода, карбонатного углерода, суммарного фосфора в осадочных породах (терригенных плюс карбонатных) и общего фосфора (то есть включая фосфор вулканогенных пород).

Соотношение между скоростью накопления вулканогенных пород и углерода рассматривалось ранее А. Б. Роновым (1993), но его схема дополнена данными по абсолютным массам осадочного материала и трем формам фосфора, связанным с терригенными, карбонатными и вулканогенными осадками (рис. 3).

Судя по этим построениям, между накоплением органического и карбонатного углерода с одной стороны и процессами вулканизма с другой имеется значимая связь, что подтверждается, как было пока-

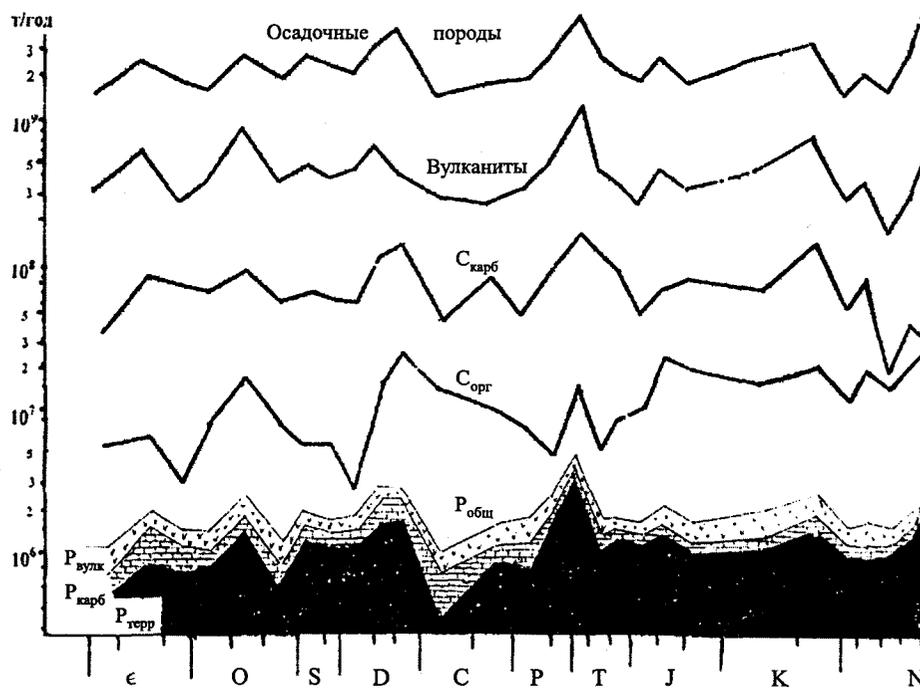


Рис. 3. Распределение абсолютных масс (млн т/год) осадочных и вулканических пород, форм углерода и фосфора в фанерозое

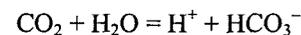
зано А. Б. Роновым, корреляцией масс вулканогенных пород с массами $C_{орг}$ ($r = 0,45$) и $C_{карб}$ ($r = 0,75$). В данном случае мы использовали вместо масс вулканических пород пропорциональную массу связанного с ними фосфора, что не влияет на характер соотношений с массами углерода.

Как видим, от кембрия до силура происходило сходное распределение форм углерода и фосфора, в девоне и карбоне – сходное распределение карбонатного углерода и вулканогенного фосфора, в перми и нижнем триасе, а также от верхнего мела до плиоцена – сходное распределение всех четырех параметров. Кроме того, обращает на себя внимание однонаправленное колебание масс фосфора в осадочных и вулканогенных породах. Попутно заметим, что поскольку в наших расчетах использованы средние цифры содержания фосфора в этих породах, отмеченное обстоятельство является также свидетельством сходного колебания накапливающихся в литосфере масс осадочных и вулканогенных пород. По всей видимости, это обусловлено тем, что газообразные продукты вулканизма, в первую очередь CO_2 , вызывают интенсификацию как химического, так и физического выветривания континентальных пород. Значительная часть этого материала поступает в конечные водоемы стока, в первую очередь, в океан.

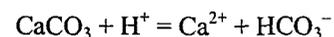
Судя по этой схеме, от кембрия до силура скорости накопления всех рассматриваемых компонентов колебались незначительно. В девоне имела место повышенная вулканическая активность, достигшая максимума в среднем девоне. С этим, вероятно, связано ускоренное накопление обеих форм углерода, продолжавшееся от среднего девона до нижнего карбона. В нижней перми произошло незначитель-

ное усиление вулканической активности, с которым можно связать заметный пик карбонатонакопления. В позднем триасе и средней юре имели место два пика вулканизма, с которыми сопряжено накопление органического углерода, начавшееся в ранней юре (после поздне триасового пика вулканизма), достигшее максимума в средней юре и затем затухавшего вплоть до палеоцена. При этом минимальное проявление вулканизма в палеоцене сопряжено с минимальным накоплением обеих форм углерода. Начиная с эоцена и вплоть до плиоцена проявление вулканизма незначительно и постепенно возрастало, что сопровождалось двумя максимумами и двумя минимумами накоплений обеих форм углерода.

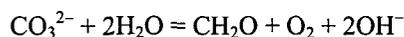
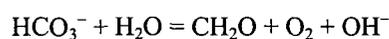
Поступление в атмосферу и соответственно в воды Мирового океана избыточного CO_2 ведет к подкислению океанской воды по реакции:



Это, в свою очередь, способствует не осаждению, а растворению карбоната кальция по реакции:



Для преодоления этого противоречия необходимо найти механизм, блокирующий подкисление и стимулирующий подщелачивание морской воды. Наиболее вероятным механизмом с такой функцией является процесс фотосинтеза в водной среде (в океане – первичная продукция фитопланктона), благодаря которому, с одной стороны, потребляется растворенная углекислота, а с другой – выделяется кислород и гидроксил-ионы, подщелачивающие воду по реакциям (Савенко, 1977):



Но для того, чтобы избыточное поступление углекислоты в океан балансировалось осаждение карбоната кальция в результате увеличения продуктивности планктона, необходима также дополнительная поставка фосфора как наиболее дефицитного биогенного элемента. Известно, что первичная продукция органического вещества в водоемах контролируется в первую очередь наличием растворенного фосфора, недостаток которого тормозит, а избыток стимулирует процесс фотосинтеза (Химия Тихого океана, 1977). Это, в свою очередь, влияет на процесс обмена углекислым газом в системе океан–атмосфера. В частности, наблюдаемая ныне инверсия потока углекислоты (то есть поступление ее из атмосферы в океан) связана, по всей видимости, с увеличением примерно вдвое поставки фосфора в океан в составе речного стока, загрязненного антропогенным фосфором за счет фосфорных удобрений, смываемых с обработанных полей, и промышленных отходов (Савенко, 2000).

В доантропогенное время процесс поставки фосфора в океан также претерпевал значительные колебания, о чем, в частности, свидетельствуют приведенные выше данные. При этом роль вулканогенного материала была весьма существенной. Несмотря на то, что в составе газообразных и жидких продуктов вулканической деятельности фосфор почти отсутствует (Батурич, 1978; 2004; Гордеев, 1992; Холодов, Бутузова, 1999; Tunnicliff et al., 1986), он поступает в окружающую среду в поствулканический период за счет выветривания обогащенных фосфором базальтоидов и особенно туффитов как на континентах, так и на дне океана (Борхвардт, Фелицын, 2002; Курнос, 1986; Фелицын, 2002; Фелицын, Кирьянов, 2002; Юдович, Кетрис, 1988). Интенсивность и длительность этого процесса зависит от многих факторов, включая химический состав вулкаников, их агрегатное состояние, степень агрессивности среды, активность биоты. С освобождением фосфора из вулкаников связано, в частности, его повышенное содержание в дренирующих эти породы водотоках (Батурич, 1978), а также известный факт значительного плодородия туфогенных почв на склонах современных и древних вулканов, например, Везувия.

Следовательно, влияние вулканизма на цикл углерода и фосфора заключается как в прямой поставке в окружающую среду (атмосферу и океан) углекислого газа, который потребляется при фотосинтезе органического вещества и формировании карбонатов, так и в поставке относительно обогащенных фосфором вулкаников (видимо, в первую очередь дезагрегированного туффитового материала), из которого геохимически подвижная фракция фосфора постепенно выщелачивается и поступает в воду.

Но помимо этого вулканизм влияет и на общий режим осадконакопления, о чем свидетельствуют согласованные колебания интенсивности вулканизма и темпов накопления осадочного материала.

Очевидно, что интенсификация осадочного осадконакопления при активизации вулканизма обусловлена по крайней мере двумя причинами. Во-первых, вулканизм в определенной мере сопряжен с фазами горообразования, то есть с тектоническими движениями, вызывающими ускорение эрозии континентов и увеличение терригенного стока и, соответственно, связанного с ним фосфора (в том числе его подвижных форм) в Мировой океан. Во-вторых, взаимодействие вулканогенной углекислоты с континентальными породами ведет к усилению химического выветривания и увеличению стока растворенного фосфора в конечные водоемы стока. Видимо, именно эти обстоятельства являются причиной повышения биологической продуктивности вод и ускоренной поставке на дно органического углерода при усилении вулканической активности. В свою очередь, повышение биологической продуктивности вод приводит к их подщелачиванию, что вызывает осаждение карбоната кальция, увлекающего на дно избыточную вулканогенную углекислоту. Таким образом, фосфор является одним из главных факторов, регулирующих распределение органического и карбонатного углерода в системе океан – атмосфера – литосфера, что, в свою очередь, влияет на изменения климата Земли (Батурич, 2001).

При этом ранее также отмечалось, что рост биомассы зависит не столько от доступности углерода, сколько от доступности фосфора (Галимов, 1998).

Горючие ископаемые и фосфориты в осадочных толщах

Максимальная концентрация органического углерода воплощается в формировании угля, нефти, газа и черных сланцев, а фосфора – в формировании фосфорит, рассматриваемых далее в том же порядке.

Уголь

Из всего ряда углеродистых образований угли занимают первое место по своей распространенности в литосфере. Их суммарная масса составляет, по разным оценкам, от 10–17 (Страхов, 1960; Железнова, Матвеев, 1973; Veizer et al., 1987) до 30 трлн т (Вассоевич и др., 1973; 1976).

Согласно одной из оценок, 48 % мировых запасов угля приходится на пермо-карбон, 16 % на юру, 21 % на мел и 14,6 % на палеоген-неоген (Железнова, Матвеев, 1976). Сходные результаты приведены в работе Вышемирского (1978). Но по другой оценке, запасы угля распределяются по стратиграфиче-

Таблица 4

Распределение мировых разведанных запасов горючих ископаемых по стратиграфическим подразделениям (%) (Вышемирский, 1978)

Воз-раст	Уголь	Нефть	Газ	Нефть+ газ	Воз-раст	Уголь	Нефть	Газ	Нефть+ газ
N ₂	0,54	2,71	0,24	1,95	P ₂	16,70	0,20	10,12	3,25
N ₁	2,19	10,88	3,20	8,53	P ₁	12,00	0,75	13,74	4,74
Pg ₃	2,81	6,61	2,92	5,48	C ₃	4,25	0,49	1,16	0,70
Pg ₂	3,06	3,17	2,34	2,92	C ₂	7,00	0,45	0,41	0,44
Pg ₁	3,68	1,95	1,61	1,84	C ₁	2,56	2,32	0,46	1,75
K ₂	12,18	9,72	39,80	18,95	D ₃	0,0006	3,62	0,07	2,54
K ₁	15,88	27,60	8,11	21,60	D ₂	–	0,14	–	0,10
J ₃	3,90	22,70	4,25	17,05	D ₁	–	0,15	1,05	0,43
J ₂	8,58	3,31	1,44	2,74	S	–	0,004	–	0,002
J ₁	4,27	0,002	0,56	0,18	O	–	0,02	0,96	0,72
T	0,40	1,68	7,52	3,45	C	–	0,91	0,04	0,64

ским интервалам следующим образом: карбон – 24,3 %, пермь – 31,7 %, юра – 16,8 %, мел – 13,3 %, третичные отложения – 13,5 % (Veizer et al., 1987). Эти данные, несмотря на некоторый разброс в оценках, позволяют сопоставить углеобразования с темпами накопления в литосфере рассеянного органического углерода.

В течение первого максимума угленакопления его интенсивность возрастала карбона к перми, в то время как темпы накопления рассеянной органики менялись противоположным образом (см. рис. 3). В триасе угленакопление сократилось до минимума, так же как и накопление рассеянного органического углерода. В мелу и палеогене угли формировались вдвое менее интенсивно, чем в пермокарбоне, несмотря на высокие скорости накопления рассеянной органики в течение всего мела и в эоцене.

При более общем усреднении этих данных также оказывается, что пермокарбонный максимум угленакопления смещен относительно рассеянного C_{орг} к концу перми, юрские максимумы совпадают, а неогеновый максимум рассеянного C_{орг} соответствует полному затуханию процесса угленакопления.

Таким образом, выявляется лишь частичное сопряжение процесса формирования углей и интенсивности накопления рассеянного органического вещества в осадочных толщах. В частности, максимумы накопления рассеянной органики, которые имели место в девоне – раннем карбоне, ранней перми, среднем триасе и позднем мелу, активным угленакоплением не сопровождалась.

Сопоставление массы рассеянного в породах органического углерода с массой угля (при условном содержании в нем 100 % C_{орг}) показывает, что доля сконцентрированной в нем органики весьма значительна и составляет от 0,17 % (юра) до 1,8 % (палеоген-неоген).

Нефть и газ

По данным Вассоевича и др. (1976), суммарные мировые ресурсы нефти составляют в пересчете на C_{орг} 2,5 × 10¹² т. Геологические ресурсы крупнейшей в мире нефтеносной провинции Ближнего и Среднего Востока до глубины 7 км и изобаты 500 м оценивались в 361 млрд т нефти, 35,8 трлн м³ растворенного и 19,2 трлн т свободного газа (Ресурсы..., 1977). По другим сведениям, доказанные (или подтвержденные) мировые запасы нефти оценивались цифрами 91,7 млрд т (Бюролле, 1984) и 151,9 млрд т (Veizer et al., 1987) и запасы газа – 92–96 млрд м³. По данным Бюролле (1984), текущие извлекаемые ресурсы (или максимальные запасы) нефти составляют 303 млрд т.

Близкие оценки были даны на 27 Международном геологическом конгрессе другими исследователями: 319 млрд т нефти и 231 млрд т газа (в нефтяном эквиваленте). Было также отмечено, что 85 % ресурсов нефти и 87 % ресурсов газа образовались в течение последних 300 млн лет, а в период от 1200 до 300 млн лет масштабы формирования этих полезных ископаемых были очень невелики (Тоенс и др., 1984). В 1984 г. авторы названного доклада предсказывали, что при росте темпов потребления 3 % в год ресурсы нефти будут истощены за 32 года и газа за 39 лет, но ничего подобного, как оказалось, не произошло в связи с непрогнозируемым приростом запасов во многих районах как на континентах, в частности, в Западной Сибири (Nemchenko, 2002), так и в Мировом океане, где ресурсы нефти и газа оценивались в конце XX века соответственно в 55 млрд т и 27 трлн м³ (Геодекия, Забанбарк, 1985; Проблемы..., 1989). В последние годы, благодаря интенсификации поисково-разведочных работ, особенно в пределах подводных окраин континентов, мировые ресурсы нефти возросли, по ориентировочной оценке, при-

мерно на 10 %, но при этом приуроченность нефти к определенным стратиграфическим интервалам сохранилась (Хаин, Полякова, 2004).

Распределение ресурсов нефти в географическом и стратиграфическом плане неравномерно. В отложениях кембрия она обнаружена в Сахаре, ордовика – преимущественно в Сахаре и США (Оклахома и Техас), нижнего девона – в Алжире, среднего и верхнего девона – в Урало-Поволжье и Канаде, нижнего карбона – на Аляске и в Урало-Поволжье, верхнего карбона и перми – в Пермском бассейне США, триаса – на Аляске, нижней юры – в КНР, средней юры – в Северном море и на Аравийской платформе, верхней юры и нижнего мела – на Аравийской платформе, верхнего мела – в зоне Персидского залива и в Ливии, палеоцена – в Ливии и Северном море, эоцена – в Иране, Ливии и Венесуэле, олигоцена и миоцена – в Иране и Венесуэле, плиоцена – в Азербайджане и Калифорнии.

Столь же неравномерна картина распределения ресурсов газа, значительно отличающаяся от распределения нефти при наличии отдельных совпадений (Вышемирский, 1978; Ронов, 1993).

Стратиграфическое распределение суммарных ресурсов угля, нефти и газа в основных стратиграфических подразделениях приведено в табл. 4.

Как видим, основные ресурсы нефти сосредоточены в меловых, верхнеюрских и миоценовых отложениях, а газа – в верхнемеловых, пермских и в меньшей степени нижнемеловых. Минимальные количества нефти заключены в палеозойских отложениях (исключая верхний девон и нижний карбон, в которых заключено 6 % ресурсов), а также в нижнеюрских и палеоценовых. Газом обеднены все палеозойские отложения, кроме пермских, а также нижне- и среднеюрские, палеоценовые и плиоценовые.

Черные сланцы

Черными сланцами принято называть осадочные породы, обогащенные органическим веществом и обладающие слоистой текстурой. Четкая классификация этих пород отсутствует, но условно они делятся на три группы: горючие сланцы, доманикиты и углеродистые сланцы (Холодов, 2006).

Общая масса черных сланцев в осадочной оболочке Земли была оценена первоначально в 2 трлн т (Вассоевич и др., 1973). Но по данным ООН эти ресурсы достигают 450 трлн т, при содержании в них 26 трлн т сланцевой смолы (Кузнецов, 1975). По данным Геологической службы США мировые запасы сланцевой смолы составляют 53,1 трлн т при нижнем пределе ее содержания 4 %. По тем же данным, при выходе «сланцевой нефти» порядка 0,1–0,4 л/кг мировые ресурсы этой нефти составят (в млрд т): установленные – 360, гипотетические – 1350, умозрительные – 48900, всего 50600 (Голицын и др., 1984). Таким образом, предполагаемые (гипотетические) мировые ресурсы самих черносланцевых пород долж-

ны быть примерно на порядок больше, то есть около 500×10^{12} т, что соответствует приведенной выше величине 450 трлн т.

На основании имеющихся данных можно выделить следующие пики накопления черных сланцев: ранне-среднекембрийский, позднедевонский-раннекарбонный, позднепермский-раннетриасовый, эоценовый и неогеновый. Из них наиболее значительными, после эоцена, являются позднепермский, кембрийский, девонский и палеоген-неогеновый.

Фосфориты

Фосфориты, к которым относят породы с содержанием более 10 % фосфора (23 % P_2O_5), присутствуют в осадочных породах разного возраста на всех континентах, но основные их ресурсы приурочены к нескольким стратиграфическим интервалам, которые получили название эпох фосфатонакопления – кембрию, перми, мел-палеоцену и миоцену.

Суммарные ресурсы фосфоритов во всех известных месторождениях составляют, по имеющимся оценкам, 57 млрд т P_2O_5 (Соколов, 1999), то есть крайне небольшую долю того количества фосфора, который находится в породах в рассеянном состоянии: в верхней мантии и в гранитной оболочке континентов – соответственно $3,77$ и $1,15 \times 10^{16}$ т, в стратиферо континентов и океана $4,5 \times 10^{15}$ т и в водах Мирового океана $2,2 \times 10^{11}$ т (Холодов, 2006).

Неравномерность распределения фосфоритов, разнообразие их типов и ассоциация с породами разного состава породили несколько гипотез их генезиса, главными из которых являются биогенная, хемогенная и вулканогенная. При этом ключевым вопросом является источник фосфора фосфоритовых месторождений. В качестве таковых рассматриваются как эндогенные источники (мантийные флюиды, вулканические эксгаляции, гидротермы), так и экзогенные (морская вода, обогащенная фосфором речная вода, интегральный континентальный сток, выветривание кристаллических пород).

В частности, в многочисленных работах В. Н. Холодова (1997, 2003, 2006) обосновывается положение о связи рудного фосфатонакопления с континентальным выветриванием магматических пород, обогащенных апатитом, который переходит в раствор в кислой и слабокислой среде. Но в других работах было показано, что скорость рудного фосфатонакопления крайне мала по сравнению с резервом фосфора в океане, который всегда достаточен для обеспечения этого процесса, зависящего в первую очередь от локальной обстановки в пределах водного бассейна (Батурич, 1978; 2004).

В связи с этим, поскольку фосфориты являются, по нашим данным, породами биогенного происхождения, рассмотрим динамику соотношения их с другими биогенными образованиями (жаустоболитами), а также с вулканогенными породами в фанерозе.

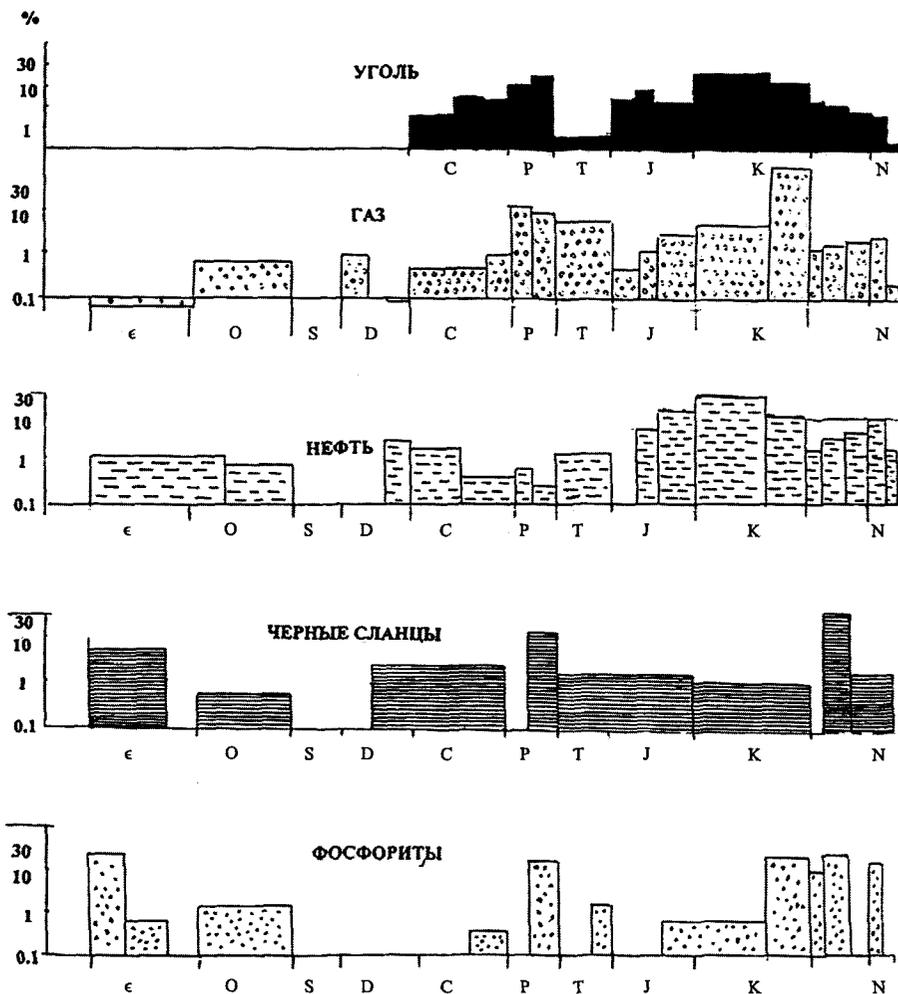


Рис. 4. Относительное распределение (в % от суммарных ресурсов) угля, нефти, газа, черных сланцев и фосфоритов

Соотношение каустобиолитов, фосфоритов и вулканитов в фанерозое

Вопрос о связи горючих ископаемых с эндогенными или с экзогенными процессами восходит к вечному спору между плутонистами и непутонистами о происхождении Земли и биоса в целом.

Как известно, гипотеза биогенного происхождения нефти была впервые предложена Ломоносовым, а гипотеза эндогенного синтеза – Менделеевым. В настоящее время и та, и другая гипотеза имеет ряд модификаций, умножающихся по мере появления новых аргументов и фактов. Одним из инструментов в этом споре является метод абсолютных масс, то есть сопоставления скорости накопления пород и руд в течение геологического времени.

Так, С. В. Неручевым (1979) были сопоставлены скорости накопления угля, нефти, газа, битумоидов, вулканитов и рассеянного в породах органического вещества. По интерпретации этого автора, какая бы то ни было связь между вулканизмом, нефтью и органическим веществом отсутствует, что свидетель-

ствует об исключительно органическом происхождении нефти.

В то же время А. Б. Ронов (1976), пользуясь в целом теми же исходными данными, пришел к выводу, что именно вулканизм является источником углекислого газа и опосредованно органического углерода на протяжении всей истории Земли. Позднее А. Б. Ронов (1993) показал, что распределение нефти в породах фанерозоя четко коррелирует с распределением рассеянного органического углерода, который, в свою очередь, слабо коррелирует с вулканитами.

В связи с этим целесообразно вернуться к этому вопросу, используя совокупность описанных выше данных для более полного сопоставления.

На рис. 4 приведены данные о распределении по стратиграфическим интервалам относительных масс (в % от общих ресурсов) угля, нефти, газа, черных сланцев и фосфоритов. Поскольку с течением времени происходит определенный прирост ресурсов за счет открытия новых месторождений, использование относительных величин предпочтительнее в связи с тем, что для большей части месторождений характерна приуроченность к определенным страти-

графическим интервалам, и поэтому внесение возможных поправок мало повлияет на общую картину. Кроме того, для совмещения на одном графике минимальных и максимальных величин использована логарифмическая шкала.

Для анализа этих обобщенных результатов попытаемся сопоставить интенсивность проявлений фанерозойского вулканизма с распределением в осадочных отложениях каустобиолитов и фосфоритов. При этом будем иметь в виду, что остаются в силе сделанные в предыдущих разделах выводы о корреляции темпов осадконакопления, а также абсолютных масс органического углерода и общего фосфора с интенсивностью вулканизма.

Среднекембрийский пик вулканизма, совпадающий с концентрацией в осадках обеих форм углерода и общего фосфора, сочетается с интенсивным накоплением черных сланцев и фосфоритов. Одновременно происходило формирование некоторых нефтяных залежей (что, видимо, имело место и ранее), первоначальные масштабы которых оценить невозможно. Известны также небольшие наиболее древние газопоявления, видимо, реликтовые. Но при этом следует отметить, что наиболее активная стадия рудного фосфатонакопления приходится не на средний, а на ранний кембрий, когда вулканические проявления, вероятно, еще не достигли максимальной силы.

В среднем ордовике имели место более интенсивные проявления вулканизма, сочетавшиеся с более активным накоплением органического (но не карбонатного) углерода и фосфора. Этому сопутствовало менее интенсивное по сравнению с кембрием накопление черных сланцев, фосфоритов и нефти; тому же временному интервалу соответствуют несколько заметных газопоявлений.

В силуре активный вулканизм отсутствовал, равно как и формирование рассматриваемых полезных ископаемых.

Средний и поздний девон характеризуется активным вулканизмом, с которым сопряжено накопление рассеянного органического и карбонатного углерода и общего фосфора, а также черных сланцев и нефти. Газ и фосфориты в девонских отложениях не найдены, но известны грандиозные скопления костных остатков девонских рыб, в частности, на Русской платформе (Блох, Коченов, 1964). Общая масса этого костного фосфата неизвестна, но возможно, что она эквивалентна фосфоритовому месторождению среднего масштаба.

В карбоне интенсивность вулканизма резко снизилась, так же как и накопление в осадках общего фосфора. Но при этом накопление органического углерода, в отличие от карбонатного углерода, сократилось незначительно и оставалось довольно высоким как бы по инерции. При этом продолжалось наследуемое от девона накопление черных сланцев и началось накопление угля и газа на фоне сокращения известных ресурсов нефти.

Фосфатонакопление было крайне вялым и приходилось на поздний карбон.

В перми вновь началась активизация вулканизма, сопровождаемая накоплением в осадках карбонатного, но сокращением накопления органического углерода. При этом происходило заметное накопление угля и газа и относительно слабое – нефти, а к концу перми приурочено активное накопление черных сланцев и фосфоритов.

В начале триаса активность вулканизма достигла максимума, за которым последовал резкий спад. При этом накопление карбонатного углерода сокращалось в среднем и позднем триасе, а органического сокращалось в среднем, но возрастало в позднем. К позднему триасу приурочено также умеренное по масштабам накопление фосфоритов.

Одновременно резко сократилось накопление угля и умеренно-черных сланцев, но ускорились накопление нефти и газа.

В средней юре имел место очередной пик вулканической активности (но менее резкий по сравнению с предыдущим), сопровождавшийся ускоренным накоплением органического углерода. Темпы накопления сланцев не изменились, а накопление угля, нефти и газа ускорились.

Начиная с поздней юры, вплоть до позднего мела происходило нарастание вулканической активности при относительно равномерном накоплении в осадках органического и карбонатного углерода, ускорившемся только в конце мела. При этом темпы накопления сланцев остались на прежнем уровне, накопление угля и нефти ускорилось в раннем мелу и несколько замедлилось в позднем, а темпы накопления газа и фосфоритов менялись противоположным образом.

К палеоцену и миоцену приурочены второстепенные по своей интенсивности проявления вулканической активности, которые сопровождались весьма активным накоплением некоторых рассматриваемых полезных ископаемых. В первую очередь, это относится к черным сланцам, ресурсы которых в отложениях эоценового возраста составляют, видимо, более половины мировых. Накопление нефти и газа, сократившееся по сравнению с поздним мелом, возрастало от палеоцена к миоцену и уменьшилось в плиоцене, в то время как накопление угля неуклонно сокращалось от позднего мела до плиоцена. Но процесс формирования фосфоритов продолжался довольно интенсивно в палеоцене, эоцене и миоцене с перерывом в олигоцене и плиоцене.

Заключение

Приведенные данные позволяют отметить следующие аспекты процесса эволюции биогенного осадконакопления в фанерозе в связи с интенсивностью вулканизма.

Установленная Роновым (1976; 1993) зависимость накопления карбонатного и органического углерода в осадках от вулканизма оказалась гораздо шире и распространяется также на процесс накопления фосфора и валового осадочного материала в целом. Именно синхронное с вулканизмом ускорение поставки фосфора как лимитирующего биогенного элемента обеспечивало рост биологической продуктивности и, соответственно, извлечение из атмосферы вулканогенного CO_2 и осаждение его в форме карбонатов и углеродистых отложений.

Наиболее активные выбросы вулканогенного CO_2 сопровождалась наибольшей интенсификацией отложения карбонатного углерода и в значительно меньшей степени органического. По мере затухания вулканической активности это соотношение менялось в пользу органического углерода, что, вероятно, сопряжено с соответствующими изменениями структуры биологических сообществ.

Отсутствие прямой корреляционной связи между интенсивностью накопления карбонатного и органического углерода в осадках обусловлено разными условиями их формирования в морской среде. Биогенный карбонатный материал накапливается на дне без значительных преобразований, в то время как органическое вещество, продуцируемое фитопланктоном, проходит через сложные пищевые цепи и подвержено распаду в результате окисления и ферментативных процессов. При этом коэффициент фоссилизации органического вещества колеблется в чрезвычайно широких пределах – от менее 0,01 до 10–18%. В результате картины распределения карбонатов и органических компонентов в осадках современного Мирового океана резко различаются при максимуме первых в пелагиали и вторых в приконтинентальных зонах (Романкевич, 1977; Лисицын, 1978).

Очевидно, что значительные колебания содержания и абсолютных масс углерода и фосфора в фанерозойских отложениях различного возраста обусловлены колебаниями масс биоса и первичной продукции. Об этом, в частности, свидетельствуют неоднократно происходившие значительные изменения в структуре и степени развития биологических сообществ в фанерозое (Бараиш, 2006, 2008). Но выполненные нами по методу (Muller, Suess, 1979) расчеты первичной продукции органического углерода в Мировом океане для интервала времени от поздней юры до плиоцена не выявили значительных отклонений от величины современной первичной продукции, оцениваемой разными авторами от 60 до 100 млрд т/год (Батуриш, 2007). С одной стороны, это может быть связано с большим усреднением использованных для расчета данных по абсолютным массам пород и углерода в крупных стратиграфических подразделениях (по А. Б. Ронову, 1993). Но с другой стороны, это подтверждает мнение В. И. Вернадского о стабильности массы биоса в течение значительной части геологического времени.

Выявленное относительное совпадение ряда пиков абсолютных масс рассеянного в породах органического вещества и фосфора с глобальными эпизодами интенсивного накопления каустобиолитов и фосфоритов подтверждает представление о том, что повышенный геохимический фон элемента является одним из условий, способствующих реализации рудного процесса. Кроме того, это обстоятельство является дополнительным аргументом в пользу биогенного генезиса рассмотренных полезных ископаемых, при опосредованном влиянии вулканогенных источников вещества. Об отсутствии прямого влияния эндогенных факторов на генезис этих образований свидетельствуют и многочисленные результаты исследований изотопного состава содержащегося в них углерода (Галимов, 1988; 1999; 2006; Galimov, 2006).

Литература

- Баженова О. К. (2001) Генезис нефти – актуальная проблема нефтяной геологии // Современные проблемы геологии нефти и газа. М.: Научный мир. С. 125–134.
- Бараиш М. С. (2006) Развитие морской биоты в палеозое под влиянием абиотических факторов // Океанология. 2006. Т. 46. № 6. С. 899–910.
- Бараиш М. С. (2008) Развитие мезозойской биоты океанов под влиянием абиотических факторов // Океанология. 2008. № 4. Т. 48. № 4. С. 583–589.
- Батуриш Г. Н. (1969) Аутигенные фосфоритовые конкреции на шельфе юго-западной Африки // Докл. АН СССР. 1969. Т. 198. № 6. С. 1359–1362.
- Батуриш Г. Н. (1978) Фосфориты на дне океанов. М.: Наука, 1978. 230 с.
- Батуриш Г. Н. (2001) Фосфор в океане и климат Земли // Океанология. 2001. Т. 41. № 1. С. 138–146.
- Батуриш Г. Н. (2004) Фосфатонакопление в океане. М.: Наука, 2004. 460 с.
- Батуриш Г. Н. Первичная продукция органического вещества в океане и фосфатонакопление // Докл. РАН. 2006. Т. 407. № 5. С. 682–686.
- Батуриш Г. Н. (2007) К вопросу о соотношении между первичной продукцией органического вещества в океане и фосфатонакоплением (голоцен – поздняя юра) // Литология и полез. ископаемые. 2007. № 4. С. 356–389.
- Батуриш Г. Н., Безруков П. Л. Фосфориты на дне океана // История Мирового океана. М.: Наука, 1971. С. 157–172.
- Батуриш Г. Н., Савенко В. С. (1997) Фосфор в океанском седиментогенезе // Океанология. 1997. Т. 37. № 1. С. 115–122.
- Батуриш Г. Н., Севастьянова Е. С. (1986) Фосфор в осадках Индийского океана // Геохимия. 1986. № 5. С. 636–644.
- Батуриш Г. Н., Батуриш М. В. (1980) Определение ферментативной активности морской воды // Методы исследования органического вещества в океане. М.: Наука, 1980. С. 212–225.
- Батуриш М. В., Мишустина И. Е. (1975) Электронно-микроскопическое исследование фракций органического вещества морской воды // Изв. АН СССР. Сер. биол. 1975. № 2. С. 281–288.

- Берлин Ю. М., Марина М. М. Генетические аспекты нефтегазоносности морских осадочных бассейнов // *Океанология*. 2008. Т. 48. № 3. С. 445–455.
- Блох А. М., Коченов А. В. (1964) Элементы-примеси в костном фосфате ископаемых рыб. М.: Недра, 1964. 108 с.
- Борхвардт Д. В., Фелицын С. Б. (2002) Геохимия вулканических туфов редкинского горизонта верхнего венда Русской платформы // *Вулканология и сейсмология*. № 1. С. 33–45.
- Будыко М. И., Ронов А. Б., Янишин А. Л. (1985) История атмосферы. М.: Наука. 208 с.
- Бюролле П. Ф. (1984) Мировые ресурсы нефти. // 27-й Международный геологический конгресс / Доклады. Энергетические ресурсы мира. Коллокви. 02. М.: Наука, 1984. Т. 2. С. 3–10.
- Вассоевич Н. Б., Колюхов А. И., Лопатин Н. В. (1976) Общее и особенное в образовании углей, нефти и углеводородных газов // *Горючие ископаемые*. М.: Наука, 1976.
- Вассоевич Н. Б., Корнилова Н. Н., Чернышев В. В. (1973) О содержании углеродистого органического вещества в континентальном секторе осадочной оболочки Земли // *Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология*. 1973. № 1. С. 8–23.
- Ветров А. А., Романкевич Е. А. (1997) Новые карты распределения органического углерода и коэффициентов его фоссилизации в осадках Мирового океана // *Океанология*. 1997. Т. 37. № 6. С. 854–861.
- Ветров А. А., Романкевич Е. А., Бененсон М. А. (1997) Компьютерное построение карт распределения и накопления органического углерода в донных осадках океана // *Океанология*. 1997. Т. 37. № 5. С. 723–729.
- Виноградов А. П. (1967) Введение в геохимию океана. М.: Наука. 215 с.
- Виноградов М. Е. (2004) Биологическая продуктивность океанических экосистем // *Новые идеи в океанологии*. Т. 1. М.: Наука, 2004. С. 237–263.
- Виноградов М. Е., Шушкина Э. А. (1987) Функционирование планктонных сообществ эпипелагиали океана. М.: Наука. 240 с.
- Вышемирский В. С. (1978) Стратиграфическое размещение горючих ископаемых // *Геология и геофизика*. 1978. № 6. С. 3–9.
- Галимов Э. М. (1988) Проблемы геохимии углерода // *Геохимия* 1988. № 2. С. 258–278.
- Галимов Э. М. (1998) Наука приблизилась к идеям Вернадского // *Вестн. РАН*. 1998. Т. 68. № 5. С. 458–460.
- Галимов Э. М. (1999) Природа глобальных вариаций изотопного состава углерода в биосфере // *Геохимия*. 1999. № 5. С. 787–803.
- Галимов Э. М. (2006) Органическая геохимия изотопов // *Вестн. РАН*. 2006. Т. 76. № 11. С. 978–988.
- Геодекян А. А., Забанбарк А. (1985) Геология и размещение нефтегазовых ресурсов в Мировом океане. М.: Наука. 192 с.
- Голицин М. В., Прокофьева Л. М., Колесник В. Я., Тюренкова Г. И. Ресурсы горючих сланцев мира, их добыча и использование // 27 Междуна. геол. конгр. Энергетические ресурсы мира / Коллокви. 02. Доклады. Т. 2. М.: Наука, 1976. С. 21–39.
- Гордеев В. В. (1992) Химия гидротермальных растворов в бассейнах задугового спрединга (Вудларк и Манус) // *Металлогения современных и древних океанов*. М.: ЦНИГРИ, 1992. С. 181–183.
- Гориков В. Г. (1991) Десятикратное усиление продукции растворенного органического углерода в океане за индустриальную эру // *Докл. АН СССР*. 1991. Т. 320. № 2. С. 492–497.
- Дмитриевский А. Н., Забанбарк А. Тектоника, формации и нефтегазоносность материковых окраин // *Геология, геофизика и разработка нефтяных газовых месторождений*. 2002. № 12. С. 113–123.
- Емельянов Е. М., Романкевич Е. А. (1979) Геохимия Атлантического океана: органическое вещество и фосфор. М.: Наука. 220 с.
- Железнов Н. Г., Матвеев А. К. (1973) Мировые запасы углей // *Сов. геология*. 1973. № 1. С. 76–86.
- Зенкевич Л. А. (1963) Биология морей СССР. М.: Наука. 739 с.
- Кобленц-Мишке О. И. Фотосинтетическая первичная продукция // *Биологические ресурсы океана*. Ред. Моисеев П. А. М.: Агропромиздат, 1985. С. 48–62.
- Корнеева Г. А., Отроценко В. А., Шведова В. А., Романкевич Е. А. (1993) К вопросу о локализации и функционировании внеклеточных ферментов // *Докл. РАН*. 1993. Т. 332. № 5. С. 646–649.
- Корнеева Г. А., Романкевич Е. А. (1994) Гидролитические ферментативные активности в морской воде и донных осадках зоны Бенгельского апвеллинга // *Биогеохимия пограничных зон Атлантического океана*. М.: Наука, 1994. С. 348–352.
- Корнеева Г. А., Романкевич Е. А. (1998) Ферментативная деградация органического вещества (биополимеров) в донных осадках океана // *Геохимия*. 1998. № 7. С. 718–726.
- Кузнецов Д. Т. (1975) Горючие сланцы мира. М.: Недра. 366 с.
- Курносоев Б. В. (1986) Гидротермальные изменения базальтов в Тихом океане и металлогенные отложения. М.: Наука. 256 с.
- Лисицын А. П. (1978) Процессы океанской седиментации. М.: Наука. 392 с.
- Лисицын А. П., Виноградов М. Е. (1983) Глобальные закономерности распределения жизни в океане и биогеохимия взвеси и донных осадков // *Биогеохимия океана*. М.: Наука, 1983. С. 112–127.
- Манская С. М., Дроздова Т. В. (1964) Геохимия органического вещества. М.: Наука. 315 с.
- Матвеев А. К., Пельмский Г. А., Стефанова Е. И. Сланцевые провинции мира // *Проблемы осадочной геологии докембрия*. М.: Наука, 1981. Вып. 7. Ч. 1. С. 152–157.
- Мишустина И. Е., Батурина М. В. (1984) Ультрамикрорганизмы и органическое вещество океана. М.: Наука. 94 с.
- Мстиславский М. М., Коченов А. В. Об условиях образования скоплений остатков рыб в майкопских отложениях // *Изв. Вузов*. 1961. № 3. С. 3–15.
- Неручев С. Г. (1979) Накопление органического вещества и горючих ископаемых в фанерозе // *Докл. АН СССР*. 1979. Т. 247. № 3. С. 664–667.
- Проблемы нефтегазоносности Мирового океана (1989) М.: Наука.
- Ресурсы нефти и газа капиталистических и развивающихся стран / Ред. В. И. Высоцкий и др. Л.: Недра, 1977. 264 с.

- Романкевич Е. А. (1977) Геохимия органического вещества в океане. М.: Наука. 256 с.
- Романкевич Е. А. Живое вещество Земли (биогеохимические аспекты проблемы) // Геохимия. 1988. № 2. С. 292–306.
- Романкевич Е. А., Ветров А. А. Потоки и массы органического углерода в океане // Геохимия. 1997. № 9. С. 945–952.
- Ронов А. Б. (1976) Вулканизм, карбонатакопление, жизнь (закономерности глобальной геохимии углерода) // Геохимия. 1976. № 8. С. 1252–1277.
- Ронов А. Б. (1980) Осадочная оболочка Земли: количественные закономерности строения, состава и эволюции. М.: Наука. 78 с.
- Ронов А. Б. (1993) Стратисфера или осадочная оболочка Земли. М.: Наука. 143 с.
- Ронов А. Б., Корзина Г. А. (1960) Фосфор в осадочных породах // Геохимия. 1960. № 8. С. 667–687.
- Ронов А. Б., Ярошевский А. А., Мигдисов А. А. (1990) Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов М.: Наука. 182 с.
- Савенко В. С. Кислотно-основное равновесие карбонатной системы как показатель интенсивности продукционно-деструкционных процессов в водоемах // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. № 1. С. 190–193.
- Савенко В. С. (1995) Океан является источником углекислого газа атмосферы? // Геохимия. 1995. № 11. С. 1634–1642.
- Савенко В. С. (1999) Геохимический баланс фосфора в океане: вклад антропогенных источников // Докл. РАН. 1999. Т. 367. № 2. С. 260–261.
- Савенко В. С. (2000) Обмен CO₂ между океаном и атмосферой в настоящее время и в прошлом // Геохимия. 2000. № 3. С. 350–352.
- Семина Г. И. (1974) Фитопланктон Тихого океана. М. Наука. 239 с.
- Соколов А. С. (1999) Фосфор в стратисфере // ДАН. 1999. Т. 344. № 3.
- Соколов А. С. Роль мантийных флюидов в осадочном породо- и рудообразовании // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. 2001. № 6. С. 62–73.
- Страхов Н. М. (1960) Основы теории литогенеза. Т. 2. Изд. АН СССР. 574 с.
- Тоенс П. Д., Камисани-Калзалари Ф. А., Ван дер Мерве Р. Д. (1984) Энергетические ресурсы мира и их распределение во времени и пространстве // 27-й Международный геологический конгресс / Доклады. Энергетические ресурсы мира. Коллоквиум. 02. М.: Наука, 1984. Т. 2. С. 40–41.
- Троцюк В. Я. (1992) Нефтематеринские породы осадочных бассейнов акваторий. М.: Недра. 224 с.
- Успенский В. А. (1956) Баланс углерода в биосфере в связи с вопросом о распределении углерода в земной коре. Л.: Гостоптехиздат. 102 с.
- Успенский В. А. (1970) Введение в геохимию нефти. М.: Недра. 310 с.
- Фелицын С. Б. (2002) Перераспределение фосфора в вулканах основного состава // Литология и полез. ископаемые. 2002а. № 1. С. 107–109.
- Фелицын С. Б. (2002) Вендский фосфогенез на Восточно-Европейской платформе и геохимические фации фосфоритообразования в позднем докембрии – кембрии. Автореф. докт. дисс. Санкт-Петербург. 2002б. 36 с.
- Фелицын С. Б., Кирьянов В. Ю. (2002) Подвижность фосфора при выветривании вулканических пеплов // Литология и полез. ископаемые. 2002. № 3. С. 316–320.
- Хаин В. Е., Полякова И. Д. (2004) Нефтеносность глубоководных и ультраглубоководных зон континентальных окраин // Литология и полез. ископаемые. 2004. № 6. С. 610–621.
- Холодов В. Н. (1997) Эпохи фосфоритообразования и биогеохимия фосфора // Литология и полез. ископаемые. 1997. № 6. С. 563–577.
- Холодов В. Н. (2003) Геохимия фосфора происхождение фосфоритов. Сообщение 2. Источники фосфора и происхождения фосфоритов // Литология и полез. ископаемые. 2003. № 6. С. 563–584.
- Холодов В. Н. (2006) Геохимия осадочного процесса. М.: ГЕОС. 608 с.
- Холодов В. Н., Бутузова Г. Ю. (1999) Фосфор в гидротермальном процессе // Литология и полез. ископаемые. 1999. № 3. С. 227–243.
- Юдович Э. Я., Кетрис М. П. (1988) Геохимия черных сланцев. Л.: Наука. 272 с.
- Ajtay G. L., Ketner P., Duvigneaud P. E. Terrestrial primary production and biomass // The global carbon cycle. Eds. Bolin B. et al. SCOPE Rpt. 13. Chichester: J. Wiley, 1979. P. 129–181.
- Berger W. H. (1983) Global maps of ocean productivity // Productivity of the Ocean: Present and Past. / Eds. Berger W. H. et al. Chichester: Wiley, 1989. P. 429–455.
- Berner R. A. (1973) Phosphate removal from sea water by absorption on volcanogenic ferric oxides // Earth and Planet. Sci. Lett. 1973. V. 83. 1. P. 77–86.
- Berner R. A., Ruttenberg K. C., Ingall E. D., Rao J. L. (1993) The nature of phosphorus burial in modern marine sediments // Interactions of C, N, P and S biogeochemical cycles and global change / Eds. Wollast W., Machenzie F. T., Chou L. N.Y.: Springer, 1993. P. 365–378.
- Calvert S. E., Price N. B. (1983) Geochemistry of Namibian shelf sediments // Coastal upwelling – its sediment record. V. 1 / Eds. Suess E., Thiede Y. L.: Plenum Press. 1983. P. 337–375.
- Compton J., Milliman D., Glenn C. R. et al. (2000) Variations in the global phosphorus cycle // SEPM Spec. Publ. 2000. V. 66. P. 21–33.
- Galimov E. M. (2006) Isotope organic geochemistry // Organic Geochemistry. 2006. V. 37. P. 1200–1262.
- Gradstein F. M., Ogg J. G. (2004) Geologic time scale – why, how, and where next! // Lethaia. 2004. V. 37. P. 175–171.
- Gradstein F. M., Ogg J. G., Smith A. G. et al. (2004) A geologic time scale 2004. Cambridge: Cambridge Univ. Press..
- Kim D., Schuffert J. D., Kastner M. (1999) Francolite authogenesis in California continental shelf sediments and its implications for the marine P cycle // Geochim. et cosmochim. acta. 1999. V. 63. № 19/20. P. 3477–3485.
- Muller P. J., Erlenkeuser H., von Grafenstein R. (1983) Glacial-interglacial cycles in oceanic productivity inferred from organic carbon contents in eastern North Atlantic sediment cores // Coastal upwelling – its sediment record. Pt. B. N.Y. and L.: Plenum Press, 1983. P. 365–398.
- Muller P. J., Suess E. (1978) Productivity, sedimentation rate, and sedimentary organic matter in the oceans. I. Organic carbon preservation // Deep-Sea Res. 1978. V. 26A. P. 1347–1362.

- Nemchenko N. N.* (2002) Selected works on oil and gas geology. Moscow: VNIIOENG. 424 p.
- Reimers C. E., Ruttenberg K. C., Canfield D. E. et al.* (1996) Porewater pH and authigenic phases formed in the uppermost sediments of Santa Barbara Basin // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1996. V. 60. № 21. P. 4037–4057.
- Romankevich E. A.* (1984) Geochemistry of organic matter in the ocean. Berlin etc.: Springer-Verlag. 334 p.
- Ruttenberg K. C.* (1992) Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments // *Limnol. and Oceanogr.* 1992. V. 37. P. 1460–1482.
- Ruttenberg K. C., Berner R. A.* (1993) Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin sediments // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1993. V. 57. P. 991–1007.
- Ryther J. H.* (1969) Photosynthesis and fish production in the sea // *Science.* V. 166. № 3901. P. 72–84.
- Tunnicliff V., Botros M., de Burgh M. E. et al.* (1986) Hydrothermal vents of Explorer Ridge, Northeast Pacific // *Deep-Sea Res.* 1986. V. 33. № 3. P. 601–612.
- Veizer J., Laznicka P., Jansen S. J.* (1987) Mineralization through geologic time: recycling perspective // *Amer. Jour. of Science.* 1987. V. 289. № 4. P. 595–601.

КЛИМАТИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ НА ЗЕМЛЕ И ВОЗМОЖНАЯ ИХ СВЯЗЬ С ВАРИАЦИЯМИ СОЛНЕЧНОЙ АКТИВНОСТИ

В. А. Алексеев, А. И. Ивлиев, Л. Ф. Семёнова, А. В. Фисенко

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН
AVAL37@chgnnet.ru

Зарождение биосферы и её эволюция неразрывно связаны с энергией, поступающей на земную поверхность от Солнца. Вариации солнечной активности, изменения параметров орбиты Земли, процессы в земной атмосфере обуславливают изменения полной солнечной радиации и могут приводить к значительным климатическим изменениям, оказывающим непосредственное влияние на эволюцию биосферы. С целью анализа климатических изменений и установления их возможных взаимосвязей с вариациями солнечной активности в предлагаемой статье обработаны данные глобальной сети метеорологических станций об изменениях температуры с 1880 г. в разных районах земного шара, а также использована информация о вариациях относительного числа солнечных пятен за последние 300 лет и временных изменениях полной солнечной радиации.

1. Введение

Глобальное потепление на Земле в течение последнего столетия отмечено в работах многих исследователей. Согласно заключению Межправительственной группы экспертов по изменению климата (МГЭИК), глобальная средняя приземная температура (среднее значение температуры воздуха около поверхности суши и температуры поверхности моря) в XX в. увеличилась на $0,6 \pm 0,2$ °C (Climate ..., 2001). Наиболее значимыми факторами, ведущими к изменению климата, считаются увеличение концентрации в атмосфере «парниковых» газов (CO_2 , CH_4 , N_2O и так далее), образование в стратосфере сернокислых аэрозолей при катастрофических извержениях вулканов и колебания солнечной активности.

Резкое увеличение концентрации многих парниковых газов в атмосфере связано с началом индустриальной эры. В результате главным образом сжигания ископаемых видов топлива концентрация CO_2 в атмосфере возросла с 0,028 об. % в 1750 г. до ~ 0,037 об. % в 1990 г. (Climate ..., 2001), то есть более чем на 30 %. Содержание метана в атмосфере за этот же период увеличилось почти на 150 об. %. Первая реальная оценка ожидаемого в течение 21-го столетия роста концентрации углекислого газа и средней температуры воздуха у земной поверхности была дана в начале 1970-х гг. (Будыко, 1972). Согласно этой оценке за 120 лет (1950–2070 гг.) температура воздуха должна повыситься на 2,5 °C в результате увеличения концентрации углекислого газа

в атмосфере примерно в 2 раза. Эмпирические оценки чувствительности климата к изменению содержания углекислого газа в атмосфере обобщены в работах (Винников, 1986; Антропогенные..., 1987) и детально обсуждены в (Climate..., 2001).

Значительное влияние на погоду и климат Земли могут оказывать вулканические извержения. В результате обстоятельных исследований (Будыко, Пивоварова, 1967; Будыко и др., 1986; Вулканы..., 1986; Robbok, 1978, 2000) установлено, что слой сернокислого аэрозоля, формирующийся в стратосфере после катастрофических извержений из выброшенных вулканами серосодержащих газов, оказывает существенное влияние на радиационный и термический режим Земли. В то время как частицы пыли выпадают на землю в течение нескольких недель, SO_2 медленно превращается в аэрозоль серной кислоты и таким образом может оставаться в стратосфере до нескольких лет. Присутствие капель кислоты в стратосфере уменьшает прозрачность атмосферы, в результате чего величина солнечной радиации для больших территорий может оказаться уменьшенной вплоть до ~ 20 % (Будыко и др., 1986).

Рассмотрению климатических изменений на Земле в разные периоды времени в зависимости от вариаций солнечной активности посвящены работы многих исследователей (Robbok, 1978; Будыко и др., 1986; Винников, 1986; Антропогенные..., 1987; Lean et al., 1995; Marsh, Svensmark, 2000, 2003; Ammann et al., 2003; Egorova et al., 2004; Mendoza, 2005; Crooks, Gray, 2005; Мохов и др., 2006; Valev, 2006; Алексеев, 2007). Сопоставление эффективности воздействия различных факторов на климат показало, что в некоторые периоды времени увеличение солнечной

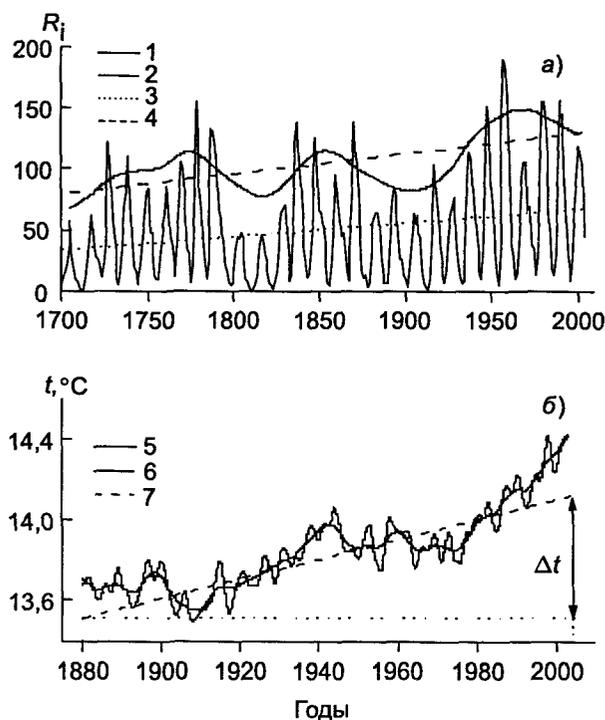


Рис 1. (а) – Изменения среднегодовых относительных чисел солнечных пятен (R_i) в 11-летнем (1) и вековом (2) циклах солнечной активности в интервале 1700–2004 гг. 3 и 4 – соответствующие линии регрессии. (б) – Изменение среднегодовых значений температуры приземного воздуха Земли в интервале 1880–2004 гг. до (5) и после (6) сглаживания; 7 – линия регрессии; Δt – увеличение температуры за 125 лет: $0,61 \pm 0,04$ °C

активности оказывалось не только заметным, но и определяющим в росте температуры приземного воздуха (Ammann et al. 2003; Mendoza, 2005).

В предлагаемой работе приведены результаты детального анализа вариаций среднегодовых значений приземной температуры в различных районах Земли за последние 125 лет по данным (<http://www1.ncdc...>, 2004), оценены интервалы вариаций и медианные значения температуры для различных периодов векового цикла солнечной активности; приведены результаты сравнительного анализа изменений температурных аномалий в годы высокой и низкой солнечной активности в 11-летнем цикле.

2. Вариации солнечной активности и температуры на поверхности земли

Среди индексов, характеризующих многолетние изменения солнечной активности, широкое распространение получили относительные числа солнечных пятен R_i . Наиболее важной чертой динамики пятен являются их временные вариации, среди которых наиболее известна 11-летняя периодичность.

Амплитуда 11-летних циклов модулируется более продолжительными изменениями, среди которых за последние ~250 лет преобладает «вековой» цикл – вариация с периодом $T \sim 90$ –100 лет (Витинский и др., 1986; Ривин, 1989). Аналогичные периодические изменения свойственны и полной солнечной радиации (Lean et al., 1995; Lean, 2000).

Изменения солнечной активности и приземной температуры сопоставлены на рис. 1. На рис. 1а (кр. 1) показаны вариации среднегодовых относительных чисел солнечных пятен в 28 одиннадцатилетних циклах (от –4 до 23) в интервале времени 1700–2004 гг. по данным (<ftp://ftp.ngdc...>). Эти данные были привлечены для построения кривой, характеризующей изменения солнечной активности в вековом цикле. При этом максимальные значения среднегодовых чисел солнечных пятен были аппроксимированы кривой 2 (рис. 1а), сглаженной методом Глайсберга (Витинский и др., 1986). Параметры линий регрессии, рассчитанные для изменений солнечной активности в 11-летнем и вековом циклах, свидетельствуют о том, что для всего временного интервала (1700–2004 гг.) наблюдается тенденция увеличения солнечной активности со временем как в вековом, так и в 11-летнем циклах.

Изменения приземной температуры за последние 125 лет по данным международной сети метеорологических станций показаны на рис. 1б. Среднегодовые значения температуры для суши, океана и всей земной поверхности, а также среднегодовые значения аномалий температуры для разных районов Земли во временном интервале 01,1880–11,2004 гг. взяты из (<http://www1.ncdc...>, 2004). Кривая (5) на рис. 1б показывает изменения среднегодовых значений температуры; кривая (6) – то же после двойного сглаживания методом скользящего среднего при интервале усреднения $n = 5$. На фоне многочисленных флюктуаций видна четкая тенденция роста температуры со временем. Используя параметры уравнения линии регрессии (7) $y = (4,3 \pm 0,6) + (0,0049 \pm 0,0003) \cdot x$ можно вычислить, что за рассмотренный интервал времени температура увеличилась на величину $\Delta t = 0,61 \pm 0,04$ °C.

На фоне общего роста видны заметные понижения температуры (на ~0,1–0,2 °C) в интервалах ~1900–1920 и 1945–1980 гг. Такие понижения, как отмечалось выше, вероятнее всего обусловлены нарушением радиационного баланса из-за большого числа катастрофических извержений вулканов. Так, на эти интервалы времени приходятся, в частности, крупные извержения таких вулканов, как Санта-Мария (Santa Maria, Гватемала, извержение 1902 г.), Новарупта (Novarupta, Аляска, извержение 1912 г.), Гекла (Hekla, Исландия, извержение 1947), Безымянный (Bezumianny, Камчатка, извержение 1956), Шелуч (Sheveluch, Камчатка, извержение 1964 г.) и ряд других (Гущенко, 1979; Вулканы..., 1986; Robbok, 1978, 2000; Simkin, Siebert, 1994; Ammann et al., 2003).

Наиболее вероятно, что значительное потепление за последние три десятилетия обусловлено существенным увеличением в последние десятилетия скорости поступления углекислого газа в атмосферу и тем самым значительным увеличением его концентрации. Согласно данным обсерватории Мауна Лоа (Mauna Loa) и результатам анализа кернов льда с антарктической станции «Восток» (<http://www.seattlecentral...>; <http://www.clearlight...>), для увеличения концентрации CO_2 в атмосфере от 0,029 об. % в 1880 г. до 0,033 об. % в 1974 г. потребовалось 94 года, в то время как дальнейший рост на такую же величину (до 0,037 об. %) произошел почти в 4 раза быстрее – за 25 лет. Понижение после 1970 г. солнечной активности в вековом цикле (рис. 1а) позволяет сделать вывод о преобладающем влиянии повышенного содержания CO_2 в атмосфере на глобальное повышение температуры на Земле в этот период.

3. Вариации температуры в разные периоды солнечной активности

Для анализа вариаций температуры с изменениями солнечной активности были привлечены распределения температурных аномалий для всей поверхности Земли, а также отдельно для суши, океана, Северного и Южного полушарий и разных диапазонов широт во временном интервале 1880–2004 гг. (Алексеев, 2007). Анализ проводился на основе данных (<http://www1.ncdc...>, 2004), при этом отдельно были рассмотрены температурные аномалии, приходящиеся на годы высокой (число солнечных пятен $R_i \geq 120$) и низкой ($R_i < 120$) солнечной активности в вековом цикле (кр. 2 на рис. 1а). Распределения температурных аномалий над поверхностью суши показаны на рис. 2.

Отметим, что распределения над поверхностью океана и всей поверхностью Земли имеют аналогичный вид. Из полученных данных следует, что для всех районов Земли медианные значения распределений в годы высокой солнечной активности значительно выше значений, соответствующих годам низкой солнечной активности. Так, например, для суши это различие составило $0,28 \pm 0,04$ °C; различия для всей поверхности Земли и над поверхностью океана в пределах погрешности определения согласуются с этой величиной.

Для выяснения значимости влияния изменений солнечной активности в 11-летнем цикле на температурный режим для каждого 11-летнего цикла солнечной активности в исследуемом интервале (1880–2004 гг.) были выделены годы, относящиеся к высокому уровню активности Солнца в этом цикле, и годы с низким уровнем активности Солнца и найдены соответствующие значения $R_{i,\text{high}}$ и $R_{i,\text{low}}$. Полу-

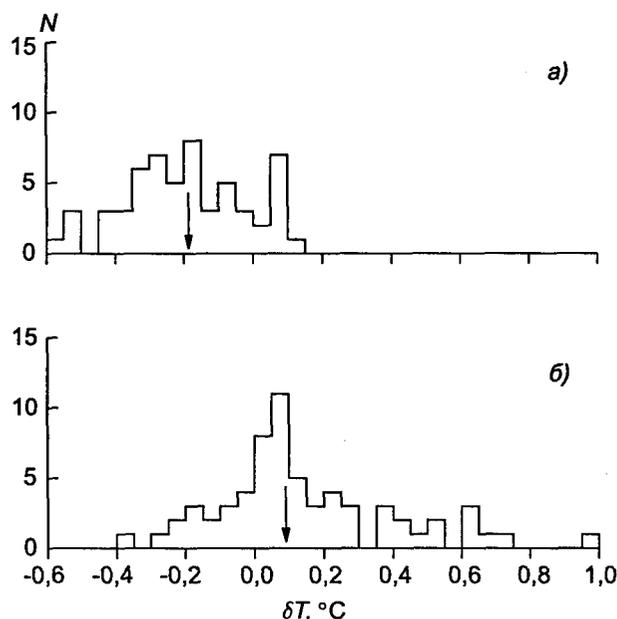


Рис. 2. Распределения среднегодовых аномалий температуры воздуха в 1880–2004 гг. над поверхностью суши в годы низкой (а) и высокой (б) солнечной активности в вековом цикле

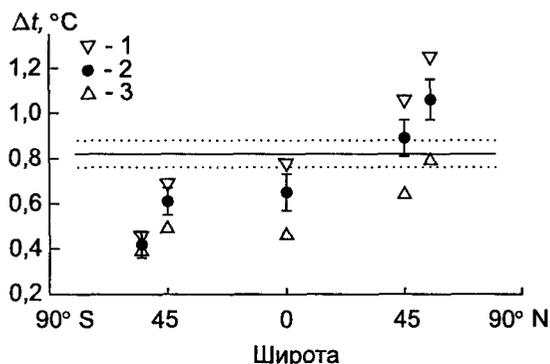


Рис. 3. Широтная зависимость расчетных значений увеличения приземной температуры (Δt , °C) для суши в годы высокой (1) и низкой (3) солнечной активности в 11-летнем цикле в интервале 1880–2004 гг.; 2 – данные для всех лет рассматриваемого временного интервала. Сплошная горизонтальная линия соответствует среднему значению Δt ; пунктир – $\pm 1\sigma$

ченные таким образом данные были привлечены для построения временной зависимости величины среднегодовых аномалий температуры для годов с высокой и – отдельно – низкой солнечной активностью в 11-летнем цикле (аналог рис. 1б для всех лет). Для каждой такой зависимости рассчитывалась линия регрессии и определялась величина Δt – увеличение температуры за весь интервал времени (1880–2004 гг.). Такая процедура была проделана для данных, относящихся к разным районам Земли. Полученные результаты приведены на рис. 3.

Характерная особенность полученных распределений – это различие значений Δt , относящихся к годам разного уровня солнечной активности в 11-летнем цикле. Это различие наиболее четко проявляется

ся для суши, особенно для высоких широт северного полушария (рис. 3). Так, для всей суши величина Δt , полученная для годов высокой солнечной активности, составила $0,98 \pm 0,09$ °С, тогда как для годов низкой солнечной активности – существенно ниже: $0,62 \pm 0,09$ °С. Эти же значения для суши в диапазоне широт $20^\circ N - 90^\circ N$ составили $1,25 \pm 0,11$ и $0,79 \pm 0,11$ °С. При переходе к южному полушарию эти значения уменьшаются, но и здесь можно отметить тенденцию увеличения значений Δt в периоды высокой солнечной активности.

Для океанов широтная зависимость практически не проявляется, хотя найдена тенденция более высоких значений Δt для годов с высокой солнечной активностью. Аналогичная картина наблюдается и для всей поверхности Земли, но не столь четко, как для суши из-за «сглаживающего» влияния океанических вод. Здесь среднее значение повышения для всей площади и для всего временного интервала (1880–2004 гг.) составило $0,61 \pm 0,04$ °С.

Полученные данные свидетельствуют о том, что температура на Земле реагирует на изменения солнечной радиации в 11-летнем цикле. Эта реакция наиболее четко проявляется для суши. Неравномерное распределение суши и водной поверхности, а также малая тепловая инерция суши и большая – океанических вод, являются, по-видимому, основными причинами найденных особенностей в распределении значений Δt в разных районах Земли. Изменения солнечной радиации в 11-летнем цикле слишком малы ($\sim 0,1\%$), чтобы быть непосредственной причиной изменения температуры на Земле (Marsh, Svensmark, 2000). Однако, как отмечено в работах (Egorova, 2003; Marsh, Svensmark, 2003; Rezelot, Lefebvre, 2006), изменения температуры могут быть обусловлены опосредствованной причиной, например – вариациями в верхних слоях атмосферы содержания озона, образующегося под действием коротковолнового (ультрафиолетового) излучения, изменения интенсивности которого в течение солнечного цикла могут достигать 100%. На более протяженной временной шкале колебания солнечной радиации в несколько раз выше, чем в 11-летнем цикле, и они явились одной из основных причин изменения температуры на Земле – особенно с 1610 по 1800 гг. (Lean et al., 1995).

4. Выводы

На основании анализа вариаций среднегодовых относительных чисел солнечных пятен в 11-летнем и вековом циклах в интервале 1700–2004 гг. и изменений приземной температуры в 1880–2004 гг. получены следующие основные выводы:

1. Увеличение среднегодовых значений числа солнечных пятен как в 11-летних, так и в вековом циклах равно в среднем около 0,2% в год.

2. Рост приземной температуры для всей поверхности Земли в интервале 1880–2004 гг. составил $\Delta t = 0,61 \pm 0,04$ °С. Повышение температуры в высоких широтах северного полушария равно $0,75 \pm 0,06$ °С, что примерно в два раза выше аналогичного повышения для южного полушария: $0,38 \pm 0,03$ °С.
3. Медианные значения в распределениях температур в годы высокой солнечной активности в вековом цикле значимо превышают соответствующие значения, относящиеся к годам низкой солнечной активности. Для всей поверхности Земли такое превышение составило $0,29 \pm 0,03$ °С.
4. Изменения среднегодовых значений температуры для временных интервалов с разным уровнем солнечной активности в 11-летних циклах различны. Это различие наиболее четко проявилось для высоких широт суши северного полушария.
5. Температура на Земле реагирует на малые ($\sim 0,1\%$) изменения солнечной радиации в 11-летнем цикле. Эта реакция наиболее четко проявляется для суши. Замеченные изменения температуры при столь малых колебаниях солнечной активности наиболее вероятно обусловлены опосредствованной причиной, например, вариациями в верхних слоях атмосферы содержания озона, образующегося под действием коротковолнового (ультрафиолетового) излучения, изменения интенсивности которого в течение солнечного цикла могут достигать 100%.
6. Заметные понижения температуры (на $\sim 0,1 - 0,2$ °С) в интервалах $\sim 1900 - 1920$ и $1945 - 1980$ гг., скорее всего, связаны с нарушением радиационного баланса из-за большого числа катастрофических извержений вулканов в эти интервалы времени.
7. Увеличение темпов роста температуры в течение последних трёх десятилетий обусловлено, вероятнее всего, существенным увеличением в этот период скорости поступления углекислого газа в атмосферу и соответствующим значительным увеличением его концентрации. Значимость этого фактора глобального потепления усиливается, если учесть уменьшение солнечной активности в вековом цикле после 1970 г.

Литература

- Алексеев В. А. (2007) Некоторые особенности климатических изменений на Земле и возможная их связь с вариациями солнечной активности // Астрон. вестн. 2007. Т. 41. № 6. С. 569–576.
- Антропогенные изменения климата (1987) Под ред. М. И. Будыко и Ю. А. Израэля. Л.: Гидрометеоиздат.
- Будыко М. И. (1972) Влияние человека на климат. Л.: Гидрометеоиздат., 1972.

- Будыко М. И., Голицын Г. С., Израэль Ю. А. (1986) Глобальные климатические катастрофы. М.: Гидрометеоздат.
- Будыко М. И., Пивоварова З. И. (1967) Влияние вулканических извержений на приходящую к поверхности земли солнечную радиацию // *Метеорол. и гидрол.* 1967. № 10. С. 3–7.
- Винников К. Я. (1986) Чувствительность климата. Л.: Гидрометеоздат.
- Витинский Ю. И., Конецкий М., Куклин Г. В. (1986) Статистика пятнообразовательной деятельности Солнца. М.: Наука.
- Вулканы, стратосферный аэрозоль и климат Земли / Под ред. С. С. Хмелевцова. Л.: Гидрометеоздат.
- Гуценко И. И. (1979) Извержения вулканов мира. Каталог. М.: Наука.
- Мохов И. И., Безверхний В. А., Елисеев А. В., Карпенко А. А. (2006) Взаимосвязь изменений глобальной приповерхностной температуры с изменениями солнечной активности по данным наблюдений и реконструкций для XVII–XX веков и по модельным расчетам // *Докл. РАН.* 2006. Т. 409. № 1. С. 115–119.
- Ривин Ю. Р. (1989) Циклы Земли и Солнца. М.: Наука.
- Атманн С. М., Меехл Г. А., Вашингтон У. М., Зендер С. С. (2003) A monthly and latitudinally varying volcanic forcing dataset in simulations of 20th century climate // *Geophys. Res. Lett.* 2003. V. 30. № 12. P. 59.1–59.4.
- Climate Change 2001: The Scientific Basis. Intergovernmental Panel on Climate Change. J. T. Houghton, Y. Ding, D. J. Griggs et al. (eds.). (2001) Cambridge Univ. Press. Cambridge.
- Crooks S. A., Gray L. J. (2005) Characterization of the 11-year solar signal using a multiple regression analysis of the ERA-40 dataset // *J. Climate.* 2005. V. 18. P. 996–1015.
- Egorova T., Rozanov E., Manzini E. et al. (2004) Chemical and dynamical response to the 11-year variability of the solar irradiance simulated with a chemistry-climate model // *Geophys. Res. Lett.* 2004. V. 31. P. L06119-1–L06119-4. ftp://ftp.ngdc.noaa.gov/STP/SOLAR_DATA/
<http://www1.ncdc.noaa.gov/pub/data/anomalies/>, информация на 17 декабря 2004.
- <http://www.seattlecentral.edu/qelp/sets/078/s078.xls>
http://www.clearlight.com/~mhieb/wvfossils/temv_vs_CO2.html
- Lean J., Beer J., Bradley R. (1995) Reconstruction of solar irradiance since 1610: Implications for climate change // *Geophys. Res. Lett.* 1995. V. 22. № 23. P. 3195–3198.
- Lean J. (2000) Evolution of the Sun's Spectral Irradiance Since the Maunder Minimum // *Geophys. Res. Lett.* 2000. V. 27. № 16. P. 2425–2428.
- Marsh N., Svensmark H. (2000) Cosmic rays, clouds, and climate // *Space Sci. Rev.* 2000. V. 94. P. 215–230.
- Marsh N., Svensmark H. (2003) Solar influence on Earth's climate // *Space Sci. Rev.* 2003. V. 107. № 1–2. P. 317–325.
- Mendoza B. (2005) Total solar irradiance and climate // *Adv. Space Res.* 2005. V. 35. P. 882–890.
- Robock A. (1978) Internally and externally caused climatic change // *J. Atmos. Sci.* 1978. V. 35. № 6. P. 1111–1122.
- Robock A. (2000) Volcanic eruptions and climate // *Rev. Geophys.* 2000. V. 38. P. 191–219.
- Rozelot J. P., Lefebvre S. (2006) Is it possible to find a solar signature in the current climatic warming? // *Phys. and Chem. Earth.* 2006. V. 31. № 1–3. P. 41–45.
- Simkin T., Siebert L. (1994) *Volcanoes of the World*. Second Edition. Geoscience Press. Inc. Tucson, Arizona.
- Valev D. (2006) Statistical relationships between the surface air temperature anomalies and the solar and geomagnetic activity indices // *Phys. and Chem. Earth.* 2006. V. 31. № 1–3. P. 109–112.

ПРИЧИННО-СЛЕДСТВЕННЫЕ СВЯЗИ И ФАКТОРЫ ГЛОБАЛЬНЫХ БИОСФЕРНЫХ ПЕРЕСТРОЕК В ФАНОРОЗОЕ

*М. А. Ахметьев, Г. Н. Александрова, В. Н. Беньямовский,
В. С. Вишневецкая, Ю. О. Гаврилов, А. Б. Герман, Н. И. Запорожцев,
Т. М. Кодрул, М. Г. Моисеева, С. В. Наугольных, Т. В. Орешкина,
К. А. Печникова, Н. М. Чумаков, Е. А. Щербинина*

*Геологический институт РАН
akhmetiev@ginras.ru*

В статье содержатся результаты исследований сотрудников Геологического института РАН по особенностям эволюции биосферы в фанерозое по программе 18 Президиума РАН. Основное внимание уделено четырем важнейшим событиям последних 0,5 млрд лет, с существенными преобразованиями биоты на рубежах ордовика и силура, перми и триаса, мела и палеогена, палеоцена и эоцена. Хотя все биосферные кризисы сопровождались изменением биоразнообразия, продолжительность их была различной. На одних кризисных рубежах поражалась бентосная биота, на других – планктонная. Неадекватным оказывалось и поведение магнитного поля, так как не все биосферные перестройки сопровождались его инверсией. Единственное, что объединяло кризисные рубежи – глобальные климатические изменения. Определенная роль импактных событий в эволюции биосферы фанерозоя несомненна, но тем не менее она не рассматривается как определяющая. Все перестройки биосферы носили системный характер, с разной степенью влияния на макросистему (Землю). Они разделялись более продолжительными интервалами относительной стабилизации биосферы. Рассмотренные кризисы принципиально отличались от катастроф (импактных, литосферных, гидросферных, биологических и прочих) – явлений внезапных и кратковременных. Расшифровка изменений климата в эволюции биосферы фанерозоя важна прежде всего для выяснения причин продолжительности и периодичности этих изменений.

Введение

Исследования по теме программы 18 Президиума РАН были сосредоточены на всестороннем анализе особенностей эволюции биосферы в фанерозое. В первую очередь они коснулись наиболее масштабных биосферных кризисов на рубеже перми и триаса, в переходном интервале от мела к палеогену, которые отнесены к событиям первого порядка, а также периоду глобального потепления климата в кайнозое в начале эоцена. Обсуждаются предполагаемые причины, вызывающие эти кризисы и их последствия. События раннего палеозоя в статье рассмотрены очень кратко, и больше внимания уделено последствиям ордовикско-силурийского кризиса. Значительная часть полученных по нему данных уже опубликована (Чумаков, 2004, 2006; Ахметьев, 2004). Что касается рубежа палеозоя и мезозоя, то основной акцент сосредоточен на особенностях развития пермо-триасовой наземной флоры в пределах Тунгусской синеклизы и на Русской плите. Многими исследователями биосферный кризис в конце палеозоя связывается с активизацией базальтового вулка-

низма и, в частности, с трапповым магматизмом Тунгусской синеклизы – из-за колоссального объема его продуктов извержения.

Благодаря финансовой поддержке проекта его участники смогли провести полевые исследования в различных регионах, изучив разрезы пограничных рубежей целого ряда периодов и эпох на Дальнем Востоке, в Сибири, на Русской плите и на Северном Кавказе. Выполнен большой объем камеральных работ; в первую очередь они коснулись микропланктонных групп, особенно диноцист – инструмента, чутко реагирующего на изменение экологических обстановок и климата.

При подготовке статьи в большей степени были использованы данные, полученные в 2006–2007 годах.

Авторы благодарны всем коллегам, участвовавшим в обсуждении проблем, затронутых в статье.

1. Биосферный кризис на рубеже ордовика и силура

Биосферный кризис терминального ордовика – один из четырех в фанерозое, характеризовавшемся «настоящим» массовым вымиранием (Алексеев и др., 2001). Он отличается рядом индивидуальных осо-

бенностей: был продолжительным, сопровождался таксономической перестройкой практически всех групп биоты, как бентосных, так и планктонных (трилобиты, цефалоподы, остракоды, брахиоподы, граптолиты, конодонты, органикостенный фитопланктон). Перестройка биоты носила градуалистический характер и происходила на фоне весьма заметного, но относительно кратковременного материкового оледенения, следы которого более отчетливо были проявлены в Гондване, но нашли отражение и на Азиатском континенте. Гляциозэпоха на фоне талласократического этапа развития Земли явилась лишь незначительным эпизодом существования «холодной» биосферы в пределах развития теплой, характеризующей ранний палеозой.

В кризисе терминального ордовика обычно разделяют два последовательных события: собственно «малый» ледниковый период позднего ордовика и хирнантское массовое вымирание фауны. Оба они были ранее описаны в рамках проекта Н. М. Чумаковым (Чумаков, 2006), который пришел к следующему заключению.

Раннепалеозойский ледниковый период (а вместе с тем и сам кризис) продолжался не менее 20–25 млн лет, начиная с карадока и до венлока. Он состоял из нескольких ледниковых фаз или эпох, последовательно сменявших друг друга с небольшими интервалами. Самым значительным было последнее хирнантское оледенение. О размерах его Западно-Гондванского ледового щита можно судить по распространению выводных ледников до критических широт (30–40° ю. ш.). Хирнантская ледниковая эпоха отличалась высокой динамичностью и состояла из двух основных ледниковых веков, с чередующимися подчиненными эпизодами ледниковый и межледниковый. Ледниковые события сопровождались формированием психросферы. Климатическим импульсом начала оледенения, по мнению Н. М. Чумакова, являлись «вулканические» зимы, вызванные поступлением в атмосферу массового количества эксплозивных пирокластических продуктов, включая тонкие вулканические пеплы.

Биотические события начались в раннем карадоке со своего рода биотической стагнации: снижения темпов появления и вымирания родовых таксонов. В хирнантии, приблизительно одновременно с двумя пиками оледенения, произошли два массовых вымирания бентосной и планктонной фауны на родовом и видовом уровне. После наступившего затем стагнационного этапа, продолжительностью 3–5 млн лет, в начале раннего силура произошло восстановление родового разнообразия, и биота приобрела, в целом, докризисную структуру. Однако следует заметить, что в процессе вымирания поражение в большей степени потерпели высокоспециализированные таксоны, лучше адаптированные к теплой биосфере и не выдержавшие начавшегося похолодания. Выход из кризиса сопровождался высокоамплитудной транс-

грессией, выравниванием широтных климатических параметров, биогеографической дедифференциацией, формированием аноксических обстановок в бассейнах седиментации.

Синхронность ледниковых и главных биотических событий (стагнации и вымираний), позволяет заключить, что причиной кризисных состояний морской биоты были оледенения. Этим позднеордовикский кризис не был похож на остальные биосферные кризисы фанерозоя первого порядка. Он был подготовлен оледенением, которое и являлось его непосредственным спусковым механизмом.

Известно, что позднеордовикское оледенение и последовавший за ним глобальный биосферный кризис терминального ордовика привели к существенным переменам в органическом мире планеты. Одним из важнейших итогов этого было появление в первой половине силура высших наземных растений и возникновение связанных с ними «настоящих» почв. Это принципиально изменило направленность развития эрозионных процессов на суше и привело в конечном счете к формированию ландшафтов современного типа. По существу, именно с этого времени можно говорить о зарождении новых наземных экосистем.

В связи с тем, что в прошлом часто случались ошибки в идентификации высших растений (за них часто принимались остатки водорослей), английским палеоботаником У. Чалонером (*Chaloner*, 1970) были сформулированы критерии отнесения остатков растительного происхождения к высшим растениям, позже дополненные С. В. Мейенем (*Meijen*, 1987). Среди основных признаков растений группы, но главным образом в их сочетании, этими исследователями отмечалось появление: 1) спор с устойчивой к мацерации оболочкой и щелью разверзания, 2) трахеид и 3) кутикул с устьицами. Не менее важными признаками наиболее примитивных высших растений, которые удается распознать, остаются особенности строения ветвящихся осей, увенчанных округлыми или эллиптическими спорангиями, наличие эмергенциев (выростов) на осях, снабженных (или не снабженных) проводящими пучками, появление листоподобных органов и прочее. Ранее были приведены убедительные доказательства появления в венлоке только спор с трехлучевой щелью разверзания без орнаментации, а в лудлове и пржидолии — трахеид, дихотомически ветвящихся осей с терминальными спорангиями, и спор с различной орнаментацией и размерами. Сейчас можно считать твердо установленными находки в пограничных слоях силура и девона кутикул с устьицами и уже не одиночных, а собраний спорангиев.

Было уточнено в геологической летописи время первого появления высших растений разных отделов и классов. Это было подтверждено их находками на территории России, прежде всего на Сибирской платформе, в обрамлении Кузнецкого бассейна, в Алтае —

Саянской области, Минусинской впадине, Русской плите (Воронежской антеклизе) и других регионах.

Растительный покров в силуре еще не был дифференцирован. Это было связано с особенностями климата, небольшими перепадами температур между приэкваториальными и полярными областями, отсутствием непреодолимых орографических барьеров, а главное, с приуроченностью основной массы древних растений к зонам морских побережий, где климат всегда заметно мягче.

Завоевание суши высшими растениями привело к принципиальным изменениям глобального углеродного цикла, на что было обращено внимание К. Ю. Еськовым (Еськов, 2000). Это связано с тем, что в отличие от водорослей фотосинтезирующие органы высших растений расположены в трехмерном пространстве. Происходило более интенсивное образование органического вещества при одновременном уменьшении экосистемой его потерь. Формирование все более мощной древесины снижало возможность ее быстрого разложения, несмотря на расширение спектра наземных деструкторов. Это в конечном счете вызвало перестройку пищевых цепей. Пастбищные цепи, когда на суше существовали только водоросли и другие низшие растения, сменились детритными.

2. Биосферный кризис на рубеже перми и триаса

Некоторые особенности биосферного кризиса на рубеже перми и триаса, а также сопутствующие ему изменения климата были рассмотрены в монографиях (Климат..., 2004; Современные проблемы геологии, 2004; Наугольных, 2006). Этот кризис приходится на геократический этап развития Земли и завершает позднепалеозойскую ледниковую эру, находясь на пороге новой термозеры «теплой» биосферы. Масштабы вымирания в этом переходном интервале, которые оцениваются в 90 % существовавших видов фауны и 80 % – видов флоры (Raup, 1979), сопровождалось принципиальными изменениями в структуре экосистем. Этапу наиболее контрастных перестроек предшествовала очень высокая степень биогеографической и климатической дифференциации. Фигохорияльная дифференциация, развитие которой происходило в течение всей перми, достигла апогея только к ее концу и никогда в палеозое не была столь высокой. В начале триаса, несмотря на сохранение главнейших палеогеографических элементов Пангеи, унаследованных с конца поздней перми, с наступлением потепления началась фитохорияльная и флористическая дедифференциация. Кроме флоры, она коснулась и биохорий крупных наземных позвоночных. Обеднение био- и фитохорий происходило на фоне быстрого падения широтного температурного градиента. В начале триаса проис-

ходило катастрофическое снижение биоразнообразия наземной флоры, хотя об этом можно судить лишь по составу растений прибрежных равнин и самих морских побережий, где повсеместно, независимо от широт, распространялись плевромейевые (плауновидные). Изменился и характер седиментации. Такого активного угленакопления, которое наблюдалось в перми, в триасе уже не было.

Для исследования процессов, происходящих непосредственно в пограничном интервале, наибольший интерес представляют самые молодые флоры перми Русской плиты, предшествующие расцвету плевромейевых флор, а также древнейшие флоры триаса Тунгусской синеклизы Сибирской платформы из межтрапповых слоев. Само быстрое во времени формирование трапповых серий, по мнению многих исследователей, спровоцировало пермо-триасовый биосферный кризис. Ниже приводятся данные изучения пограничных флор перми и триаса участником программы С. В. Наугольных.

В Сибири, как и во многих других регионах мира, непосредственно в пограничных слоях (преимущественно в нижнетриасовых) встречаются остатки побегов и спорфиллов плауновидных, относящихся к порядку Isoetales. Их массовое появление одновременно сопровождается существенным сокращением таксономического разнообразия среди других групп высших растений позднего палеозоя и появлением многочисленных представителей типично мезозойских растений. В районах Сибирской платформы и на востоке Таймыра позднeperмские флоры с доминированием войновскиеких на рубеже палеозоя и мезозоя сменяются флорой с плауновидными *Tomioetobus*, более редкими *Pleuromeia* и многочисленными растениями корвунчанского флористического комплекса.

В туончанской флоре, характеризующей следующий этап развития раннетриасовой флоры, помимо плауновидных начинают встречаться многочисленные мезофитные папоротники, а также в качестве видов-ассекаторов присутствуют представители членистостебельных, птеридоспермов и гинкгофитов. Слои с туончанской флорой формировались в период накопления мощной толщи туфов и туффитов, образовавшейся одновременно с излияниями высокодифференцированной магмы в Норильском районе, т. е. в северо-западной части Сибирской платформы. Тем самым активизация трапповых излияния, строго говоря, здесь уже происходила в раннем триасе, а не в узком пограничном интервале.

Обращает внимание присутствие в нижней части туончанской свиты представителей короткоживущих монотипных родов *Gagariostrobis* и *Mesostrobosotoca*. Ранее неоднократно отмечалось появление подобных быстро исчезающих таксонов, но принадлежащих другим биотическим группам. По всей видимости, это может рассматриваться как явление более общего порядка, подчеркивающее «симптома-

тику» эволюции биоты на критических биосферных рубежах.

Последовательность пермо-триасовых отложений Русской плиты считалась неполной, поскольку предполагалось, что самые молодые пермские отложения, соответствующие части лопинского отдела современной международной стратиграфической шкалы пермской системы, здесь отсутствуют. Однако новые находки флоры в разрезах Вязники, Гороховец и Недуброво из отложений, перекрывающих вятский горизонт татарского яруса и, в свою очередь, подстилающих отложения нижнего триаса с остатками лабиринтодонтов, позволяют дополнить эволюционную последовательность пермо-триасовых флор этого региона очень важным «вязниковским» звеном. Оно последнее из пермских флор и отражает характер экосистем в преддверии пермо-триасового кризиса.

Тафономические особенности местонахождения Вязниковской флоры, а также исключительно хорошая сохранность кутикул ее растений позволяют использовать полученные данные для реконструкции палеоэкологических и палеоклиматических условий, существовавших в позднепермскую эпоху на Русской плите. Судя по приуроченности растительных остатков к линзам сероцветных отложений, образовавшихся в эвтрофных пресноводных водоемах с различным, но чаще спокойным гидродинамическим режимом, большая часть растений вязниковской флоры, включая споровые (членистостебельные, папоротники) и голосеменные (птеридоспермы), произрастала вблизи водоемов. Мощная кутинизация устьичных аппаратов и папиллозность эпидермы некоторых растений указывают, что они обитали в условиях семиаридного климата с редкими сезонными увлажнениями. Этот вывод хорошо согласуется с красноцветностью терригенных толщ, залегающих выше и ниже сероцветной пачки в Вязниковском разрезе. Общий мезо-ксерофильный характер вязниковской флоры находится в соответствии с существующими представлениями о нарастающей к концу перми аридизации климата (Климаг..., 2004).

Занимающая пограничное положение в эволюционном ряду от пермских к триасовым Вязниковская флора позволяет дополнить представления о характере пермо-триасовой биосферной перестройки. Причиной падения продуктивности и общей редукции наземных экосистем было иссушение климата, спровоцированное появлением обширных опустыненных внутриматериковых пространств после образования пермской Пангеи. Таксономическое разнообразие Вязниковской флоры значительно ниже, чем разнообразие более древнего верхнепермского «татаринского» комплекса (Гоманьков, Мейен, 1986), но в то же время вязниковская флора значительно более разнообразна, чем сменявшая ее плевромейевая флора. Раннетриасовые флоры с доминирующими плевромейевыми, широко представленные во многих регионах земного шара, однозначно интер-

претируются как пионерные (*Grauvogel-Stamm*, 1999). Это – продукты первой фазы восстановления растительности после пермо-триасового кризиса. Общий сценарий развития пермо-триасового кризиса, по представлениям С. В. Наугольных, может быть представлен в следующем виде (см. рис. 1). Процессы преобразования биоты на пермо-триасовом рубеже исключительно сложны. Кроме образования Пангеи, сокращения площадей эпиконтинентальных бассейнов, аридизации климата и опустынивания внутренних частей Пангеи, они связаны с активизацией траппового магматизма и широко развитыми аноксическими явлениями в Мировом океане. Беспрецедентная в фанерозое аридизация Пангеи ослабила континентальную биоту, а при сокращении питательных веществ, поступающих в океан, – и морскую биоту, подведя обе к кризисному состоянию. Основным скачком, обусловившим быстрое потепление, возможно вызван мантийным плюмом, реализовавшимся в виде массовых трапповых излияний. Пик кризисного интервала не был продолжительным и занимал во времени от нескольких тысяч до нескольких сотен тысяч лет. Потепление непосредственно в пограничном интервале между периодами сопровождалось увеличением концентрации парниковых газов в атмосфере, уменьшением потерь тепла биосферой. Н. М. Чумаков (Климаг..., 2004) полагает, что все это вызвало «разрушение психросферы, дегазацию океанов, разрушение залежей газогидратов, что ускорило и усилило потепление», дополнив сущность самого кризиса.

3. Биосферный кризис конца мелового периода

Граница мелового и палеогенового периодов является одним из наиболее ярких рубежей в истории Земли и давно привлекает внимание мирового геологического сообщества. В настоящее время не утихают дискуссии о причинах, времени, продолжительности, характере и темпах вымирания различных групп биоты на этом рубеже. Однако оценка значимости биотических событий существенно различается. Существуют два основных сценария процессов, происходивших на данной границе. Согласно одному из них, на рубеж мела и палеогена приходится крупнейший экосистемный кризис, который сопровождался массовой гибелью живых организмов. Наиболее широко распространенной гипотезой, объясняющей этот кризис, является предположение о крупном импактном событии – падении одного или нескольких астероидов, повлекшем за собой глобальное катастрофическое вымирание животных и растений (*Alvarez et al.*, 1980). Факторами, действовавшими на биоту вследствие такого импактного события, могли быть уменьшение количества дости-

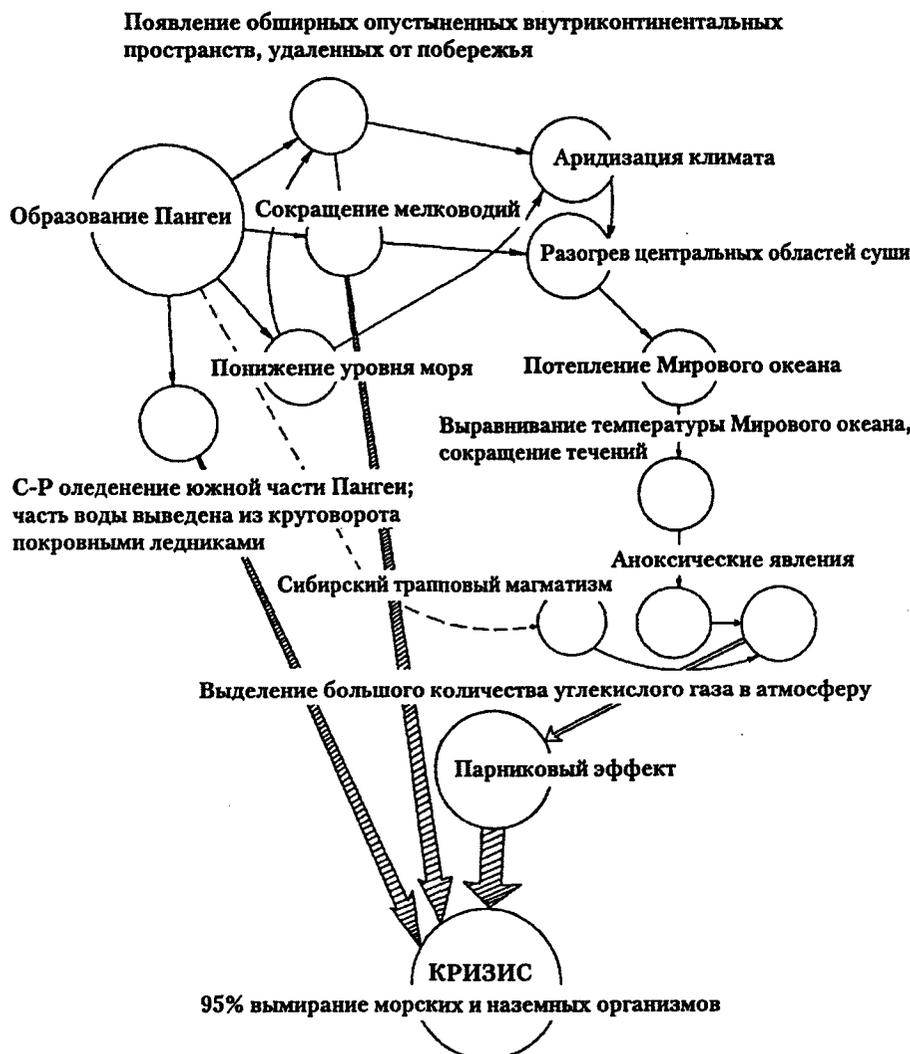


Рис. 1. Общий сценарий развития пермо-триасового биосферного кризиса

гающей земную поверхность солнечной радиации из-за глобального распространения облаков пыли и сульфатных аэрозолей, катастрофические лесные пожары, резкое потепление или, наоборот, похолодание климата, значительное возрастание среднегодового количества осадков, существенное повышение содержания углекислого газа в атмосфере (Upchurch et al., 2007). Анализ возможного воздействия перечисленных факторов позволяет предположить, что наступившая после падения астероида темнота, длившаяся по крайней мере один год, снижение температуры воздуха и частичное выгорание биомассы были бы достаточны для прекращения фотосинтеза и существенной редукции наземной биомассы, а последовавшие за этими изменениями долговременные (длившиеся от 100 до 1 млн лет) увеличения осадков, температуры и содержания углекислого газа в атмосфере создали бы благоприятные условия для восстановления первичной продуктивности и наземной биомассы (Upchurch et al., 2007).

Американские и ряд западноевропейских геологов обнаружили множество фактов, говорящих в поль-

зу импактных событий на рубеже мела и палеогена. Следует отметить, что аргументы в пользу этого сценария происходят главным образом из средних широт Северной Америки и ряда западноевропейских стран (Wolfe, Upchurch, 1986; 1987; Nichols et al., 1986; Spicer, 1989; Nichols, 1990; Johnson, 1992, 2002; Spicer et al., 1994; Nichols, Johnson, 2002; Nichols, Fleming, 2002; Wilf, Johnson, 2004; Nichols, 2007; Upchurch et al., 2007), т. е. из районов, расположенных относительно недалеко от кратера Чиксулуб на п-ове Юкатан (Мексика), который, как считается, образовался вследствие падения на Землю крупного (диаметром до 10 км) астероида примерно 65 млн лет назад (Claeys et al., 2002). Свидетельства катастрофического события на границе мела и палеогена также известны из непрерывных карбонатных толщ тропической и субтропической зон Северного полушария, в которых изменения затронули в основном биоту фотического слоя океана (Kaiho, 1994; Keller et al., 2002).

По мнению Г. Апчерча, П. Вилфа, К. Джонсона и Д. Николса с соавторами (см. ссылки выше), флори-

стические изменения на границе мела и палеогена в средних широтах Северной Америки по макрофлористическим и палинологическим данным характеризуются внезапным и резким исчезновением типичных позднемеловых таксонов. Вилф и Джонсон приводят количественный анализ флористических изменений на мел-палеогеновой границе в бассейне Виллистон (Williston Basin) на северо-западе штата Северная Дакота, США (Wilf, Johnson, 2004). Ими было проанализировано более 22 000 образцов из 161 местонахождения и установлено 353 вида ископаемых растений. Экземпляры были собраны послойно (охарактеризованы 128 стратиграфических уровней) из разных фаций верхней части свиты Хелл Крик и основания свиты Форт Юнион, ниже и выше слоев с иридиевой аномалией. По данным этих авторов, максимальное вымирание растений фиксируется на границе мела и палеогена и составляет до 57 % видов по макрофлоре, 30 % по палинофлоре. В более ранних публикациях, посвященных изучению пограничных разрезов в средних широтах Северной Америки (США, штаты Колорадо, Вайоминг, Монтана, Дакота, Нью-Мексико), масштабы исчезновения позднемеловых растений на данной границе оценивались в следующих пределах: до 79–84 % видов среди макроостатков растений и 25–30 % видов палиноморф (Wolfe, Upchurch, 1987; Johnson et al., 1989; Johnson, 1992).

Согласно альтернативному сценарию, менее распространенному, но приобретающему в последние годы все больше сторонников, импактные события не имели глобальных катастрофических последствий, а ограничились в основном территорией центральных районов США и некоторых стран Западной Европы. Вымирание же на границе мела и палеогена было постепенным и затронуло не все группы меловой биоты. Ведущими факторами биотических изменений вблизи границы мела и палеогена были, по всей видимости, биологическая конкуренция, долговременные и кратковременные климатические флуктуации, эвстатические колебания уровня моря, вулканизм и изменения палеогеографии (Красилов, 2001). Именно эти факторы, действовавшие в комплексе или раздельно, привели к вымиранию одних групп организмов и постепенному замещению их в ходе эволюционных новаций и процессов миграции другими группами животных и растений (Spicer et al., 1994; Герман и др., 2004). Так, количество родов динозавров среднего запада Северной Америки стало заметно сокращаться, по крайней мере за 4 млн лет до рассматриваемой границы (Benton, 1996), а одновременное возрастание числа родов млекопитающих, вероятно, свидетельствует о конкурентных взаимоотношениях этих групп тетрапод.

Примечательно, что на приведенном в работе Вилфа и Джонсона (Wilf, Johnson, 2004) рисунке хорошо заметен постепенный характер исчезновения видов растений в отложениях свиты Хелл Крик (Северная Дакота, США) при приближении к рубежу

мела и палеогена. В Северной Америке хорошо выраженной по изменению флор граница мела и палеогена, вероятнее всего, отмечает не только (возможно, и не столько) катастрофическое импактное событие, но и глобальное похолодание на этом рубеже, вызванное закрытием крупных меридиональных проливов в Северном полушарии. В результате этого похолодания субтропический климат в данном районе сменился на теплоумеренный, что и выразилось в значительном изменении древней флоры.

Рассматривая редукцию ископаемых растений в позднем маастрихте и появление новых таксонов в дании штатов Северная и Южная Дакота, США (Johnson, 2002), необходимо отметить следующее. Из растительного покрова, по мере похолодания, к концу мела исчезли представители субтропической флоры, адаптированные к «теплой биосфере». Большинство из них встречается в единичных экземплярах в одном или двух местонахождениях. Такие таксоны составляют в приведенном автором (Johnson, 2002) списке не менее его половины. Что же касается доминирующих таксонов, то они в средних широтах Северной Америки являются обычными компонентами как маастрихтских, так и датских флор и обнаружены во многих местонахождениях. Таким образом, импактное событие практически не отразилось на доминирующих таксонах, кроме некоторых, наиболее теплолюбивых. Нельзя не обратить внимание на то, что, как и в континентальном обрамлении Западной Пацифики, обновление состава палеоценовых флор в средних широтах Северной Америки было постепенным. Вполне определена также связь изменения таксономического состава флор с различиями фациальных обстановок их локализации: количество местонахождений в русловых фациях составляет в свите Хелл Крик 77 %, а в свите Форт Юнион – 21 %. В пойменных же фациях оно прямо противоположное: в свите Хелл Крик 22 %, в свите Форт Юнион – 79 % (Johnson, 2002). Приводимые данные получены К. Джонсоном при обработке 157 местонахождений.

Для выяснения характера событий, происходивших на рубеже мела и палеогена в континентальных условиях, большое значение имеет изучение последовательности ископаемых флор (рис. 2) из пограничных отложений Дальнего Востока (Зейско-Буреинская впадина), Северо-Востока России (Корякское нагорье) и Северной Аляски (бассейн р. Сагаванирктон), существенно дополняющее наше представление о роли в этих событиях палеоклиматических и палеогеографических факторов.

На Дальнем Востоке России отложения пограничного интервала мела и палеогена изучались на юго-востоке Зейско-Буреинской впадины в среднем течении р. Амур. Осадочный чехол депрессии образован верхнемеловыми и кайнозойскими континентальными отложениями, охарактеризованными палиноморфами и макрофитофоссилиями, остатками рептилий, рыб, насекомых, пресноводных моллю-

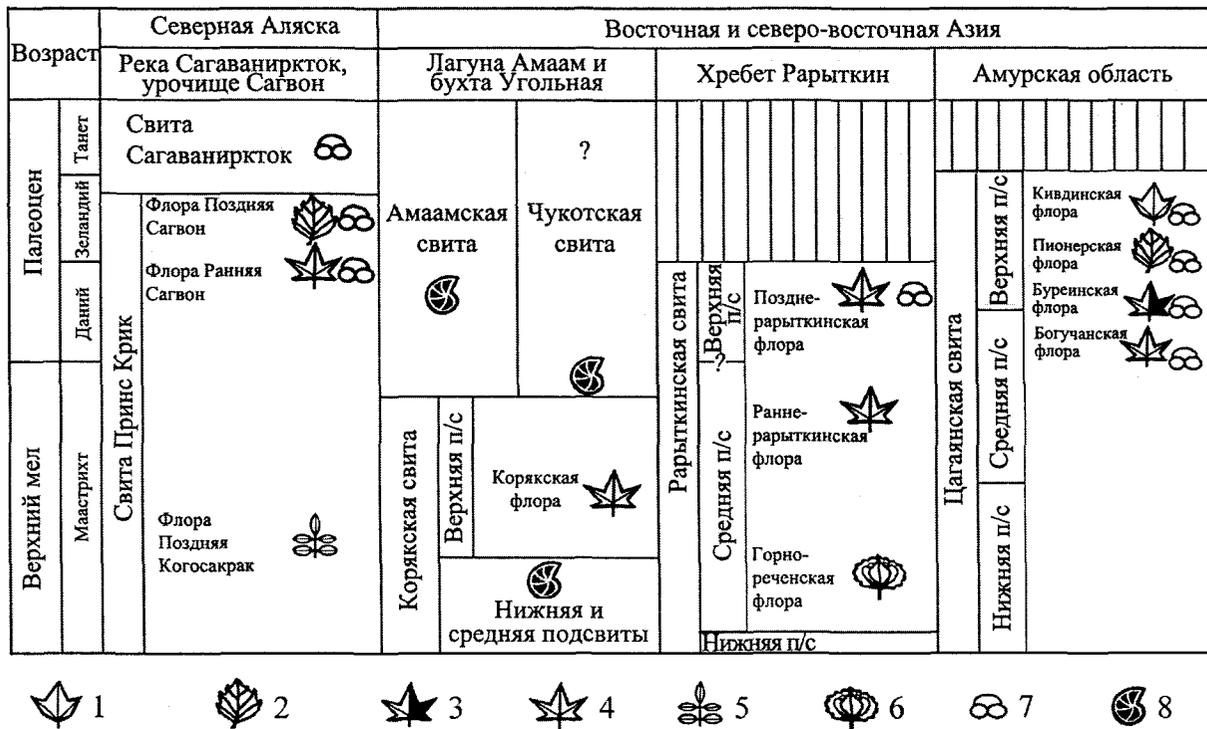


Рис. 2. Флористические изменения на Северной Аляске, в восточной и северо-восточной Азии в пограничном интервале мела и палеогена. 1 – флора кивдинского типа, 2 – флора пионерского типа, 3 – флора буреинского типа, 4 – флора корякского и богучанского типа, 5 – флора типа Поздняя Когосакрак, 6 – флора горнореченского типа, 7 – палинокомплексы, определяющие возраст стратонов, 8 – находки морской фауны

сков, остракод и конхострак. Корреляция стратиграфических подразделений верхнего мела и нижнего палеогена на юге впадины в Амурской области и провинции Хейлундзян Китая проводится по палинологическим, макрофлористическим и литологическим данным. Положение границы мела и палеогена на настоящий момент условно устанавливается в верхней части разрезов средней подсвиты цагаанской свиты Амурской области и свиты Фурао Китая. Проведено определение абсолютного возраста приграничных отложений методом трекового анализа и U-Pb изотопного датирования, а также палеомагнитным методом. Последовательность ископаемых флор Зейско-Буреинской впадины и северного Китая включает комплексы, датируемые сантоном, кампаном, ранним данием, данием и данием-зеландием.

Для оценки флористических изменений на мел-палеогеновом рубеже в Приамурье в сравнительном плане анализировались кампанская позднекундурская и раннедатская богучанская флоры (рис. 2). Таксономический состав богучанской флоры существенно изменился по сравнению с предшествующей ей позднемеловой флорой. Среди папоротников только *Coniopteris tschuktschorum* или близкий вид еще встречается в раннедатской флоре. *Ginkgo* остался заметным компонентом палеогеновой флоры. В богучанском комплексе доминируют те же роды таксодиевых хвойных (*Sequoia*, *Taxodium*), что и в позднекундурском, но в более молодом комплексе также существен-

но возрастает роль кипарисовых хвойных. Представители сосновых в раннедатской флоре не установлены. В группе цветковых, как и в позднекундурской флоре, доминируют *Trochodendroides* и представители порядка *Hamamelidales* (роды *Platimeliphyllum*, *Dyrana*). Значительное место в составе комплекса принадлежит роду *Zizyphoides*, который в более древних флорах региона неизвестен. Новая доминирующая группа таксонов в раннепалеогеновых флорах – представители порядка *Cornales* (роды *Beringiaphyllum*, *Amersinia*, *Nyssa*, *Cornus*, *Davidia*). В богучанской флоре широко представлены березовые (*Corylites*, *Palaeocarpinus*), роды *Averrhoites*, *Celtis*, впервые появляются ореховые (*Juglandiphyllites*), *Archeampelos acerifolia*, *Naemanthophyllum*. Из позднекундурских водных цветковых только *Quequeuxia* встречается в богучанском комплексе. Несмотря на разделяющий позднекундурскую и богучанскую флоры возрастной интервал примерно в 5–7 млн лет, установлено, что в их составе 8 общих семейств и 9 родов (*Equisetum*, *Coniopteris*, *Ginkgo*, *Sequoia*, *Metasequoia*, *Glyptostrobus*, *Taxodium*, *Trochodendroides*, *Quequeuxia*). Около 9 родов позднекундурской флоры не встречаются в более молодых флорах региона, при этом появляются в богучанской флоре 13 новых родов. В целом палеоценовая флора сохраняет преемственность от меловых флор региона по композиции и составу доминирующих таксонов, что не свидетельствует о ее катастрофическом изменении на мел-палеогеновом рубеже.

С целью дополнительного палинологического изучения переходных слоев мела и палеогена в Зейско-Буреинском осадочном бассейне, в долине р. Амур были пробурены две скважины. Предполагаемая граница мела и палеогена, устанавливаемая по смене видового состава пыльцы *Aquilapollenites* и изменению количественных соотношений спор и пыльцы некоторых родов споровых и голосеменных (устное сообщение В. С. Маркевич и Д. Николса), зафиксирована в однородной пачке неслоистых аргиллитов. Однако признаков перерыва в осадконакоплении, появления черных глин, а также признаков биотурбирования осадков М. А. Ахметьевым, изучившим керн обеих скважин, выявлено не было.

На северо-востоке России и на севере Аляски известны практически непрерывные последовательно-сти позднемиоценовых и палеоценовых флор, отличающихся значительным разнообразием входящих в них ископаемых растений, причем флороносные отложения часто удается надежно датировать благодаря их переслаиванию с морскими слоями, содержащими стратиграфически важные остатки моллюсков. На северо-востоке России эту последовательность венчает коряжская флора (рис. 2), которая происходит из верхнекоряжской подсвиты района лагуны Амаам (Коряжское нагорье) и включает 32 вида ископаемых растений. Возраст коряжской флоры – вторая половина маастрихта – достаточно надежно установлен посредством корреляции флороносных континентальных отложений с морскими, содержащими стратиграфически важные остатки фауны. На севере Аляски из верхов свиты Принс Крик бассейна р. Сагаванирток известны две палеоценовые флоры – Ранняя и Поздняя Сагвон (рис. 2), причем первая из них важна для анализа событий, происходивших вблизи границы мела и палеогена в Северной Пацифике. Флора Ранняя Сагвон включает около 30 видов растений. Среди них доминируют двудольные покрытосеменные и хвойные, хвощевые и папоротники редки, гинкговые отсутствуют, однодольные немногочисленны. Изучение спорово-пыльцевых комплексов из флороносных отложений позволило датировать флору Ранняя Сагвон данием-зеландием.

Трансформацию флор на мел-палеогеновой границе в обрамлении Северной Пацифики можно рассмотреть на примере позднемаастрихтской коряжской флоры северо-востока России и датско-зеландской флоры Ранняя Сагвон Северной Аляски. Сравнение этих флор, существовавших по разные стороны от мел-палеогеновой границы (рис. 2), показало отсутствие у них сколько-нибудь существенных различий. Напротив, эти две флоры объединяет множество общих черт. В целом, в обеих флорах доминируют двудольные покрытосеменные, а количество хвощевых и папоротников было незначительным. Хвойные в них многочисленны, а в коряжской флоре они были довольно разнообразны и играли значительную роль в составе флористических комплексов. Почти все ран-

несагвонские виды встречаются также и в коряжской флоре. Доминируют в этих комплексах *Corylites beringianus*, несколько видов *Trochodendroides*, ассоциирующих с плодами *Nyssidium*, а также *Metasequoia occidentalis*. Кроме того, в обоих комплексах встречаются *Equisetum arcticum*, *Onoclea hesperia*, *Rarytkinia*, *Haemanthophyllum*, *Celastrinites*, *Liriophyllum*, *Cissites* (?*Archeampelos*). Во флоре Ранняя Сагвон, в отличие от коряжской, меньшую роль играли хвойные растения, в ней не встречаются представители родов *Glyptostrobus*, *Elatocladus*, *Pityophyllum*, *Pseudolarix*, а остатки *Mesocyparis* редки. Среди двудольных в комплексе Ранняя Сагвон не найдены некоторые растения, характерные для коряжского (*Platimelis platanoides*), а платанообразные *Ettingshausenia* встречаются редко. Отсутствие типично позднемиоценовых таксонов отражает более молодой возраст флоры Ранняя Сагвон. Вместе с тем количество видов, найденных только в раннесагвонской флоре, невелико – это *Castaliites inordinatus*, *Quereuxia angulata*, *Fokieniopsis* sp., *Cocculus* sp., *Phragmites* sp. Таким образом, таксономическое и физиономическое сходство позднемаастрихтской коряжской флоры лагуны Амаам и раннепалеоценовой флоры Ранняя Сагвон Северной Аляски не подтверждает гипотезу о глобальном характере экологического кризиса на рубеже мела и палеогена. Во всяком случае, заметного вымирания растений и эволюционно значимых последствий для флор обрамления Северной Пацифики этот кризис не вызвал. Фиксирующиеся на данном рубеже изменения в составе флор не превышают таковых, наблюдающихся в течение «бескризисного» позднего мела.

Таким образом, изучение ископаемых флор Дальнего Востока России и высоких широт Азии и Северной Америки не дает никаких свидетельств катастрофического события на границе мела и палеогена. Развитие указанных флор вблизи этого рубежа, по-видимому, происходило под влиянием климатических изменений, эволюции растений и их миграций, тогда как воздействие импактного события было ограничено, главным образом, средними широтами Северной Америки и не проявилось в общепланетарном масштабе. Во флорогенетическом отношении палеоценовая флора Ранняя Сагвон Северной Аляски сформировалась в основном за счет трансберингийских миграций растений из прилегающих районов Северо-Восточной Азии.

При оценке степени изменения биоразнообразия на рубеже мела и палеогена обычно не в полной мере учитывается роль абиотических событий конца меловой эпохи – начала палеогена. Они выразились:

- 1) в глобальной регрессии, с падением уровня Мирового океана более чем на 100 м (*Haq et al.*, 1987);
- 2) в активизации вулканизма в пределах Тихоокеанского кольца, Индостанского п-ова и примыкающей к нему акватории Индийского океана;
- 3) в похолодании.

По палеоботаническим данным похолодание выразилось в падении среднегодовых температур не менее 5–7 °С в высоких и до 4 °С – в средних широтах. Его эффект усиливался осушением в конце мелового периода средне- и высокоширотных меридиональных проливов в Азии и Северной Америке: Западно-Уральского, Тургайско-Западно-Сибирского, Орского, а также пролива к востоку от Скалистых гор между Мексиканским заливом и Арктическим океаном. Исчезновение меридиональных проливов привело к кардинальному нарушению баланса влаго- и теплообмена между низкими и высокими широтами в Северной полушарии.

Свидетельства глобальной регрессии на рубеже мела и палеогена, которые затрудняют оценить действительные масштабы вымирания биоты, в последние годы получили дополнительные подтверждения. После ревизии многочисленных разрезов пограничного интервала можно говорить о повсеместном перерыве на границе мела и палеогена в пределах Русской и Западно-Сибирской плит. Заметим, что ранее Западная Сибирь традиционно рассматривалась как регион, в котором наблюдался постепенный переход от маастрихта к данию в глинистой ганькинской свите. В ее верхней части маастрихтские бентосные фораминиферы сменяются датскими. Выделяя в Зауралье из объема ганькинской свиты шадринские слои, Э. О. Амон (Амон, 1990) убедительно показал неправомочность их включения в эту свиту на том основании, что они содержат переотложенную микрофауну маастрихта одновременно с датской (*in situ*). Верхне-меловая ганькинская свита юга Сибири в разрезе скв. № 9 в Чистоозерском районе (Ахметьев и др., 2004) не включает слои терминального маастрихта. Это доказано изучением диноцист, нанопланктона и фораминифер их пограничных слоев. Перерыв в основании палеогена носит скрытый характер, и обнаружить его непросто. Глины дания близки по составу маастрихтским (перемывается ганькинская свита), и при совместном присутствии переотложенной маастрихтской микрофауны и датской (*in situ*) разделить их трудно.

В Западной Европе, где, как известно, находятся стратотипы маастрихта и дания, из-за перерыва между мелом и палеогеном не нашлось ни одного, который можно было бы использовать для установления точки глобального стратотипа границы дания. В результате был выбран разрез мыса Эль Кеф в Тунисе, в осевой части одного из прогибов Тетиса, где меловые осадки сменяются палеогеновыми постепенно.

Перерыв на границе мела и палеогена практически повсеместно фиксируется и в Мировом океане. На это в очередной раз обратили внимание в только что опубликованной монографии известные специалисты по фораминиферам В. А. Крашенинников и И. А. Басов (Крашенинников, Басов,

2007): «Граница мела и палеогена в Индийском океане отмечена стратиграфическим несогласием и имеет эрозионный характер. Продолжительность перерыва колеблется от нескольких сотен тысяч лет до миллионов лет, что обусловлено различиями в придонном гидрологическом режиме в разных районах бассейна» (с. 211). Далее (с. 256) о взаимоотношении мела и палеогена в осадках Тихого океана они пишут: «Практически во всех скважинах граница мела и палеогена отмечена стратиграфическим несогласием, которое охватывает значительные интервалы (от зоны до яруса и более). В некоторых разрезах стратиграфические перерывы носят явно локальный характер, отражая местные условия осадконакопления. В других – они являются результатом региональных и даже глобальных изменений в палеогеографической обстановке и системе циркуляции водных масс». Характеризуя соотношения меловых и палеогеновых отложений в Сирии – одном из регионов Тетиса, где наблюдается наиболее полная последовательность палеогеновых толщ в разрезах, авторы подчеркивают (с. 120): «В большинстве разрезов меловые и палеогеновые отложения разделены эрозионной поверхностью и перерывом, что указывает на регрессивные движения этого времени». В Атлантическом океане (с. 126) «скважины в периферических частях, как правило, вскрывают контакт палеогеновых отложений с подстилающими обычно со стратиграфическим несогласием». Лишь в некоторых глубоководных впадинах океана палеогеновые отложения сменяют меловые с постепенным переходом.

Приведенные выше примеры заставляют с большой осторожностью подходить к оценке «массового вымирания» непосредственно на границе мела и палеогена. Утверждение об элиминации многих групп на этом рубеже часто носит декларативный характер, лишь с целью подчеркнуть его особую роль в биосферных перестройках. В действительности, элиминация большинства групп несинхронна. Рудисты, диноцисты и беннеттитовые вымирают еще в маастрихте. В то же время некоторые аммоноидеи, цикадовые (*Nilssonia*), а также динозавры окончательно исчезают в дании. Скелетные остатки цератопсов обнаружены в Северной Америке в угленосной толще Форт Юнион, выше границы между мелом и палеогеном, установленной по импактным событиям (Pearson et al., 2001). К сожалению, нередко игнорируется мнение многих ведущих палеонтологов о градуалистическом характере изменения биоразнообразия. На это, в частности, указывал Фойгт (Voight, 1981) – крупнейший специалист по Вгуозоа мезокайнозоя, специально изучавший поведение этой группы в переходном интервале от мела к палеогену. Исследователи морского бентоса, особенно фораминифер, также неоднократно подчеркивали отсутствие признаков катастрофического вымирания на границе

мела и палеогена (Kaiho, 1994). В такой же степени это относится не только к высшим растениям суши, но и к представителям других групп наземной биоты – пресноводным рыбам, а также моллюскам.

Возвращаясь еще раз к роли импактных событий в «массовых вымираниях» на границе мела и палеогена, заметим, что импактной парадигме противоречит не только градуалистический характер элиминации многих биотических групп при подходе к этому рубежу. С ее позиций нельзя объяснить избирательность поражения одних групп биоты и отсутствие существенных потерь в других, а также «дрейф» вымирания во времени, начинающийся, по мере роста широтного температурного градиента, в высоких широтах и заканчивающийся в более низких.

Несколько последовательных иридиевых аномалий в разрезах переходных слоев мела и палеогена в разных регионах мира, особенно в вулканогенных областях (Prasad, Pundeer, 2002), также противоречат импактной парадигме, если только ее не рассматривать как мультиимпактную. Значительно более логичной выглядит связь этих аномалий с эруптивной деятельностью, так как в большинстве случаев выявленные иридиевые аномалии были отмечены в регионах с активным вулканизмом на рубеже мела и палеогена (Индостанский п-ов, районы к востоку от Скалистых гор США, Новая Зеландия, Северная Италия и Тироль, Сихотэ-Алинь и Приамурье и др.) (Prasad, Pundeer, 2002).

Как уже отмечалось, похолодание в конце поздне меловой эпохи не было внезапным, а развивалось постепенно, в течение нескольких миллионов лет. Оно прерывалось непродолжительными потеплениями. В геологическом летоисчислении этот временной интервал был лишь кратковременным эпизодом существования «криогенной» биосферы в недрах парниковой. Максимальное похолодание терминального мела занимало по времени только часть периода активизации кризисных событий, продолжавшихся не менее 10 млн лет. Вполне возможно, что их начало совпадает с моментом завершения в кампане длительного безинверсионного палеомагнитного суперхрона мелового периода. Постепенное сокращение биоразнообразия в завершающую стадию мелового периода затронуло в разной степени практически всю биоту; что же касается самого процесса элиминации и появления новых таксонов, он не был синхронным и адекватным в низких, средних и высоких широтах. Начавшись в приполярных морских акваториях, вымирание белемнитов, аммонитов, иноцерамов и других беспозвоночных, адаптированных к теплой биосфере, сопровождалось сокращением их ареалов в Бореальном поясе с последующим уходом за его пределы. Также с высоких широт начинались изменения и в растительном мире. Что касается динозавров, особенно травоядных, то в маастрихте, по мере развития регрессии и усиления эрозионной ак-

тивности на континентах, а также похолодания, были уничтожены все основные зоны их обитания («пастбища») с кормовыми ресурсами. Растительные сообщества, к которым динозавры были адаптированы в условиях теплой биосферы, оказались невозобновляемыми. Смена саванноидных редколесий с покрытием из папоротников, гнетовых и цикадофитов на хвойно-широколиственные леса с таксодиевыми, сосновыми и древесными покрытосеменными (Флора и динозавры..., 2001), привела к качественному изменению потенциальных кормовых источников, что также ограничивало воспроизводство ящеров. Совместно с отечественными и зарубежными коллегами нами были изучены разрезы со скелетными находками динозавров, наиболее молодых по возрасту (средний или поздний маастрихт), в пределах Зейско-Буреинского осадочного бассейна (местонахождения Кундур, Лонгтушань (Белые Кручи), Вулага). Было сделано заключение, что виной их массовой гибели, кроме причин, о которых уже говорилось, были мощные селевые потоки, заполняющие речные долины. Они периодически возникали в условиях сезонного климата. О катастрофических масштабах селей можно судить по мощности слоев зеленых глин (до 15–20 м), накапливающихся в осевых частях прогибов, занятых озерными бассейнами и дельтами впадающих в них водотоков. Селевые потоки с заключенными в них погибшими животными и массой обломочного материала разной размерности «разгружались» в периферических частях осадочного бассейна, а центральных, наиболее прогнутых его частей достигала лишь водная масса с заключенным в ней тонким илистым материалом, образовавшим основную массу зеленых глин. Расшировка тафономических особенностей захоронения динозавров привела в последние годы к открытию новых местонахождений этих позвоночных.

Завершая раздел, еще раз коснемся импактных событий, действительно имевших место на рубеже мела и палеогена. Как уже неоднократно отмечалось, результатом катастрофического (а не кризисного) по своей сути события было избирательное поражение карбонатного микропланктона фотического слоя Мирового океана. Благодаря высоким скоростям эволюции планктонных фораминифер и нанопланктона, смена состава карбонатного микропланктона оказалась чрезвычайно удобной для субглобального маркирования самой границы мела и палеогена. Роль «тепловой машины» Земли в эволюции биосферы на рубеже мезозоя и кайнозоя заключалась, прежде всего, в активизации эксплозивного вулканизма, который наряду с высокоамплитудной регрессией явился причиной глобального похолодания и постепенного вымирания организмов, лучше адаптированных к теплой биосфере и не выдержавших быстрые изменения природной обстановки. Импактное событие лишь наложило на уже развивающийся биосферный кризис.

4. Биосферный кризис в период глобального потепления на рубеже палеоцена и эоцена

Кризис в эволюции биосферы на рубеже палеоцена и эоцена, сопровождавшийся глобальным потеплением климата, занимает особое место в фанерозе. Он отразился на составе и биоразнообразии бентосных фаун, некоторых групп некарбонатного планктона океана и внутренних бассейнов, крупных наземных млекопитающих и высших растений суши. Он отличался резко выраженными отрицательными изотопными аномалиями по $\delta^{13}\text{C}$ (до 2–4‰ и более), а также $\delta^{18}\text{O}$. Поначалу эти аномалии рассматривались как сугубо региональные, однако позже, на многочисленных примерах, полученных в разных регионах земного шара, был показан их глобальный характер. Они были зафиксированы в осадках открытого океана, краевых, внутренних морей и на суше, а также в породах, формировавшихся в условиях аноксических обстановок глубоких частей акваторий (Гаврилов, Щербинина, 2004; Sluijs, 2006). В то же время этот кризис не был предопределен, как некоторые другие, предшествующим оледенением, инверсией геомагнитного поля или импактными событиями, но сопровождался высокоамплитудной глобальной трансгрессией, распространявшейся от экватора. В начале эоцена происходило заметное расширение площадей внутренних морских бассейнов, изменение режима и скоростей седиментации, а также состава осадков. Отличительной особенностью кризиса было общее повышение температуры вод Мирового океана и особенно их поверхностного слоя, достигавшей +20 °C и выше в северном полярном секторе, а также высокие среднегодовые и сезонные температуры воздуха над земной поверхностью (палеоцен-эоценовый термальний максимум (РЕТМ)); по этим показателям он превосходил многие эпохи «теплой» биосферы мезозоя. Потепление в высоких широтах Северного полушария обычно связывается с массовым поступлением метана при дестабилизации газ-гидратных скоплений, вызванных разными геологическими причинами. Одной из них был базальтовый вулканизм Брито-Арктической провинции, сопровождавшийся выделением тепла. Это способствовало образованию больших масс метана. Наибольшая активность вулканизма по радиологическим и палеонтологическим данным приходится на рубеж палеоцена и эоцена (Boulter, Kvacek, 1989). Кроме базальтоидов океанического ложа зоны сочленения Северной Атлантики и Арктического бассейна и гиалокластитов в морских осадочных сериях, проявления базальтового вулканизма зафиксированы и на прилегающей суше: на Фарерских островах, в Восточной Гренландии, Северо-Восточной Ирландии и на острове Малл.

Однако не менее важной причиной аномально высоких температур поверхностных вод в северном полярном секторе в начале эоцена был перенос тепла к полюсу Североатлантическо-Североморским и Тургайско-Западно-Сибирским меридиональными течениями, особенно в период максимального развития трансгрессии начала эоцена. Существовавшему в раннем палеогене меридиональному течению в акваториях Центральной Евразии до сих пор уделялось мало внимания. Внутренние моря Восточного Перитетиса – Туранское и Западно-Сибирское, не ограниченные с юга широтными барьерами Альпийско-Гималайской горной системы, были связаны с Тетисом. Они являлись его продолжением, образуя единую систему акваторий. Ситуация на рубеже палеоцена и эоцена была прямо противоположной той, которая возникла в конце мелового периода, когда осушение подобных проливов в центре Евразийского и Северо-Американского континентов явилось одной из причин похолодания в высоких широтах Северного полушария. Ниже приводятся доказательства переноса тепла и миграции биоты в раннем палеогене из Тетиса через Центральную Евразию в направлении Полярного бассейна посредством меридиональной морской коммуникационной системы.

Ярким примером возможности доставки в больших объемах тепла из приэкваториальных в полярные широты является современный Гольфстрим. Рождаясь в Бермудском треугольнике как сточное течение Мексиканского залива при его слиянии с Антильским пассатным течением, Гольфстрим с его колоссальной мощностью достигает Крайнего Севера через свои дериваты: Североатлантическое, Норвежское и Нордкапское течения, – доставляя в Арктику последний пассатный импульс, непосредственно влияющий на климат ее западной части. Вместе с теплыми поверхностными водами в Полярный бассейн мигрирует и тепловодный планктон. Автотрофный синтезирующий вид динофлагеллат – *Protoceratium reticulatum*, продуцирующий цисты *Operculodinium centrocarpum*, проникает с атлантическими водами вплоть до шельфа и континентального склона моря Лаптевых (Клювиткина, 2007). Проведенный авторами с использованием многих источников сравнительный анализ положения климатических границ высоко- и среднеширотных акваторий Северной Атлантики и Северной Пацифики показал их смещение к северу в Атлантическом секторе не менее чем на 15°. В число сравниваемых климатических параметров входили: а) средние температуры воздуха на уровне земной поверхности, б) годовая и сезонная температуры вод океана, в) радиационный баланс. Их дополняет сравнение продуктов седиментации. Область накопления кокколитофоридово-фораминиферовых и глинисто-карбонатных осадков к западу от Шпицбергена достигает 78° с. ш. В Охотоморском и Берингийских секторах Пацифики на тех же широтах и даже южнее формируются глинисто-кремнистые осадки

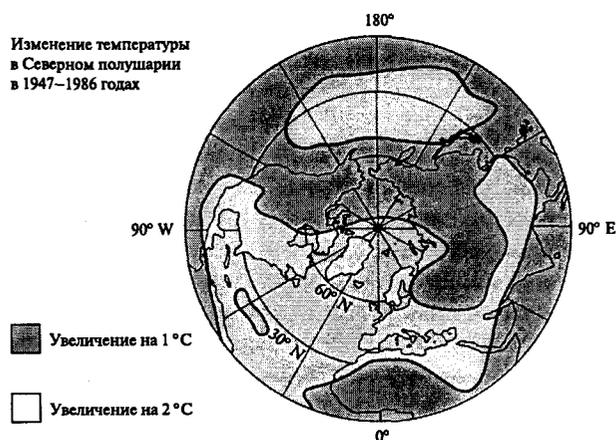


Рис. 3. Амплитуда увеличения среднегодовых температур во второй половине XX века (Погода и климат, 1998)

и силициты, образованные диатомовыми водорослями. Таким образом, тепловой поток из Тетиса в полярные широты в раннем палеогене не мог существовать без мощной пассатной «подпитки», независимо от того, доставлялся ли он туда через Атлантику или через систему меридиональных проливов Центральной Азии, либо посредством обоих каналов «подачи» тепла. Об особой роли пассатных течений в теплопереносе свидетельствует и современное потепление. Максимальное повышение среднегодовых температур (на 2 °С) за период с 1947 по 1986 гг. зафиксировано в зоне Гольфстрима над Центральной и Северной Атлантикой (рис. 3). За последние 20 лет его амплитуда еще более возросла.

Большая роль северного пассатного течения Тетиса, а также отходящих от него теплых течений по морским меридиональным системам в расселении поздне-меловой биоты подробно рассмотрена Д. П. Найдиным (Найдин, 2007). Ю. В. Волковым (Волков, 1996) была разработана методика реконструкции поверхностных океанических палеотечений и господствующих направлений пассатных ветров в связи с вариациями климатической зональности. Д. П. Найдиным, одним из первых, на примере миграции верхнемеловых аммонитов, известных в эпиконтинентальных морях Северной Америки и Азии, была подчеркнута роль меридиональных трансарктических связей.

Наиболее ранние реконструкции для раннего палеогена с установлением высокоширотного положения зон высокого давления, а также господствовавших направлений ветров и пассатных течений Тетиса (с востока на запад) к югу от Азиатского континента были даны (Frakes, Kemp, 1972) и (Parrish, Curtis, 1982). Их представления подтверждены более поздними публикациями (Frakes et al., 1992 и др.). Независимо от расчетных моделей, такая же реконструкция направления течений и пассатных ветров установлена палеоботаническими данными, базирующимися на миграции мангровых сообществ, а также некоторых семейств тропических цветковых, например диптерокарповых, распространявшихся в

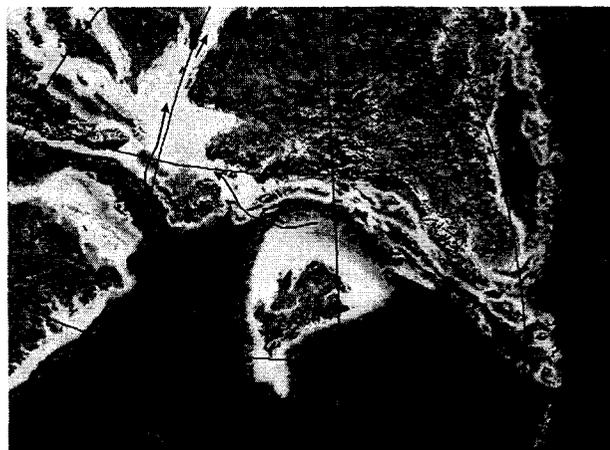


Рис. 4. Палинспастическая реконструкция Южной Азии для раннего – среднего эоцена. Темно-серым показаны более глубоководные части океанов и окраинных морей; белым – шельфовые моря; светло-серым – суша (по Scotese, 2002 с небольшими изменениями и дополнениями). Направления миграции микропланктона пассатными течениями и их дериватами авторами статьи показаны стрелками

раннем палеогене вдоль морских побережий из Индонезии в западном направлении (Lakhanpal, 1970).

До построения для раннего палеогена палинспастических реконструкций, вопрос о роли меридиональной коммуникационной системы в переносе тепла и миграции биоты специально никогда не рассматривался. Лишь в отдельных работах отмечались таксономическая близость Индо-Пакистанской и Среднеазиатской фаун (Крашенинников, 1969; 1977; Бугрова, 1997). Предполагалось, что все элементы тетических биот поступали в Восточный Перитетис через Атлантику и широтные проливы Европы. На созданных, особенно в последние два десятилетия, различных вариантах глобальных палинспастических карт (Kenner, 1987; Понов и др., 1989; Scotese, 2002; Dercourt et al., 2000; Атлас..., 2002 и др.) реконструкция раннепалеогенового Тетиса представляется в другом свете. В период, предшествовавший коллизии Индостанской плиты во вторую половину эоцена, как и в мезозое, океан продолжал существовать, хотя ширина в раннем палеогене сократилась (см. рис. 4).

Морские отложения раннего палеогена, формирующиеся в зоне северных пассатных течений, обнажаются ныне в тектонических клиньях Гималаев, особенно вдоль их южного фаса, в узкой полосе протяженностью не менее 1500 км. От Пакистана эта полоса пересекает штаты Джамму и Кашмир, Химачал-Прадеш, у Уттар-Прадеш продолжаясь в Южный Непал. Еще восточнее выходы морских толщ получили распространение в Бенгальском заливе и примыкающей к нему суше. Вся эта территория, между Индостанским блоком и южной окраиной Азиатского континента, принадлежала единой акватории с накоплением в позднем палеогене и раннем эоцене

преимущественно карбонатно-терригенных, реже – рифогенных осадков (Saxena, Sarkar, 1983; Loyal, Gupta, 1990). Таким образом, в раннем палеогене обширную территорию севернее Индостанского полуострова занимала акватория Тетиса. В периоды трансгрессий позднего палеоцена и раннего эоцена море далеко заходило вглубь Азиатского континента (рис. 4).

Из отложений, формировавшихся в раннем палеогене в пассатной зоне Тетиса, особого внимания заслуживает формация Субатху. Она представлена трансгрессивно-регрессивным комплексом осадков во всей протяженной полосе тектонических клиньев севернее Предгималайского прогиба. Эта свита имеет глинистый состав и мощность до 100–150 м. Влияние пассатного течения отразилось на текстурных особенностях осадков, развитии турбидитов. Постоянные присыпки песка на поверхности глинистых слоев индийские геологи связывают с большой пассатной активностью (Loyal, Gupta, 1990).

По наиболее поздним по времени палинспастическим реконструкциям, разделение Тетиса на две ветви в мезозое и в раннем кайнозое происходило в Индо-Пакистанской части акватории. К концу среднего эоцена, по мере развития коллизии, до этого активная циркуляция вод в северной части Индийского океана становится ограниченной. Морской проход на север, также как и теплоперенос по нему, прекратились, и «тропическое течение на запад в океане Тетис продолжало проникать через мелководный северный пролив и треугольный проход к западу от Индии» (Амон, Холлис, в печати). Сужение ширины Тетиса, при сохранении активности пассатных ветров, неминуемо должно было усилить скорость пассатного течения из-за увеличения нагонных явлений. Известно, что в местах зарождения современных пассатов температура поверхностных вод не превышает 25 °С, заметно повышаясь по мере их продвижения в тропиках с востока на запад до 28 °С. Можно предположить, что температура пассатного течения в период РЕТМ, направляющего с севера в обход Индии, при его разделении на составляющие ветви была, по-видимому, не ниже +30 °С.

Накопление глинистых осадков различной мощности в период максимального развития морской трансгрессии в раннем эоцене отмечается во всех разрезах северной морской пассатной ветви системы Тетис – Полярный бассейн (рис. 5). Это удается последовательно проследить с юга на север, начиная от Низких или Малых Гималаев, а также Пакистана и Средней Азии, до акватории Туранского моря Казахстана. Глинистое осадконакопление происходило и в Западной Сибири. С. Б. Шацкий (Шацкий, 1984) указывает для раннего эоцена максимальную площадь морского покрытия Западно-Сибирской плиты (до 60%). Севернее глинистые толщи нижнего эоцена непрерывно прослеживаются в Полярном бассейне. Их формирование происходило также в Печорской впадине и пред-

положительно в Хатангском прогибе. Находки позднепалеоценовой и раннеэоценовой фауны, особенно микропланктона, в глинах обнаружены в пределах Карского моря западнее полуострова Ямал (Глезер, Степанова, 1994), в желобе Святой Анны у Новой Земли (Щедрина, 1958), а в последние годы и на хребте Ломоносова (Backman et al., 2006). Ранее обращалось внимание, что в периоды потеплений в раннем палеогене, в том числе и в РЕТМ, происходило повсеместное увеличение пропорции тонкотерригенной составляющей в системе осадконакопления. Поэтому неслучайно раннеэоценовый неритический планктон (динофлагеллаты) становился преобладающим, по сравнению с батипелагическим или океаническим (Hollis et al., 2005; Амон, Холлис, в печати).

Отметив литологическое единство толщ, сформировавшихся в конце палеоцена и в раннем эоцене во всех основных структурах меридионального морского прохода из Тетиса в Арктику, обратимся к доказательствам миграции тепловодной биоты по этому проходу на всей его протяженности до Полярного сектора, а также к аргументации раннеэоценового теплопереноса. По известному правилу Кориолиса, в Северном полушарии теплые течения во внутренних морях и проливах устремлены с юга на север у восточных побережий акваторий, а холодные, противоположного направления – у западных. Для раннего эоцена это правило находит подтверждение в размещении осадков в Западно-Сибирском внутреннем бассейне, локализации кремнистых в квази-апвеллиновой зоне Зауралья, а глинистых – в восточной части акватории. Существование в раннем палеогене теплового течения вдоль восточных побережий меридиональных акваторий подтверждается бокситообразованием у восточного борта Тургайского прогиба (Амангельдинская группа месторождений) и на западной окраине Сибирской платформы (Енисейский Кряж и Чадобецкое поднятие), где оно распространялось до 64° с. ш. В палиноспектрах бокситоносной порожнинской свиты, формировавшейся в раннем эоцене в период максимального потепления, А. Н. Александровой и др. (Александрова и др., 1985) указывается пыльца пальм *Nura* и *Sabal*. Палиноспектры с еще большим участием термофильных компонентов получены нами при изучении бокситоносной толщи Амангельдинской группы месторождений Восточного Тургай.

Факты, свидетельствующие о миграции в раннем палеогене, до коллизии Индостанской плиты, представителей разных групп биоты по северному морскому пути из Индо-Пакистанской акватории, умножились в последние годы. Их появление установлено в комплексах эласмобранхий, нуммулитов, моллюсков и фораминифер позднего палеоцена и раннего эоцена Средней Азии и Казахстана, а динофлагеллат – кроме этих регионов, в Тургае, Западной Сибири и Полярном бассейне. Э. М. Бугрова (Бугрова, 1997), ссылаясь на данные М. Коевер и свои собственные, отмечает:

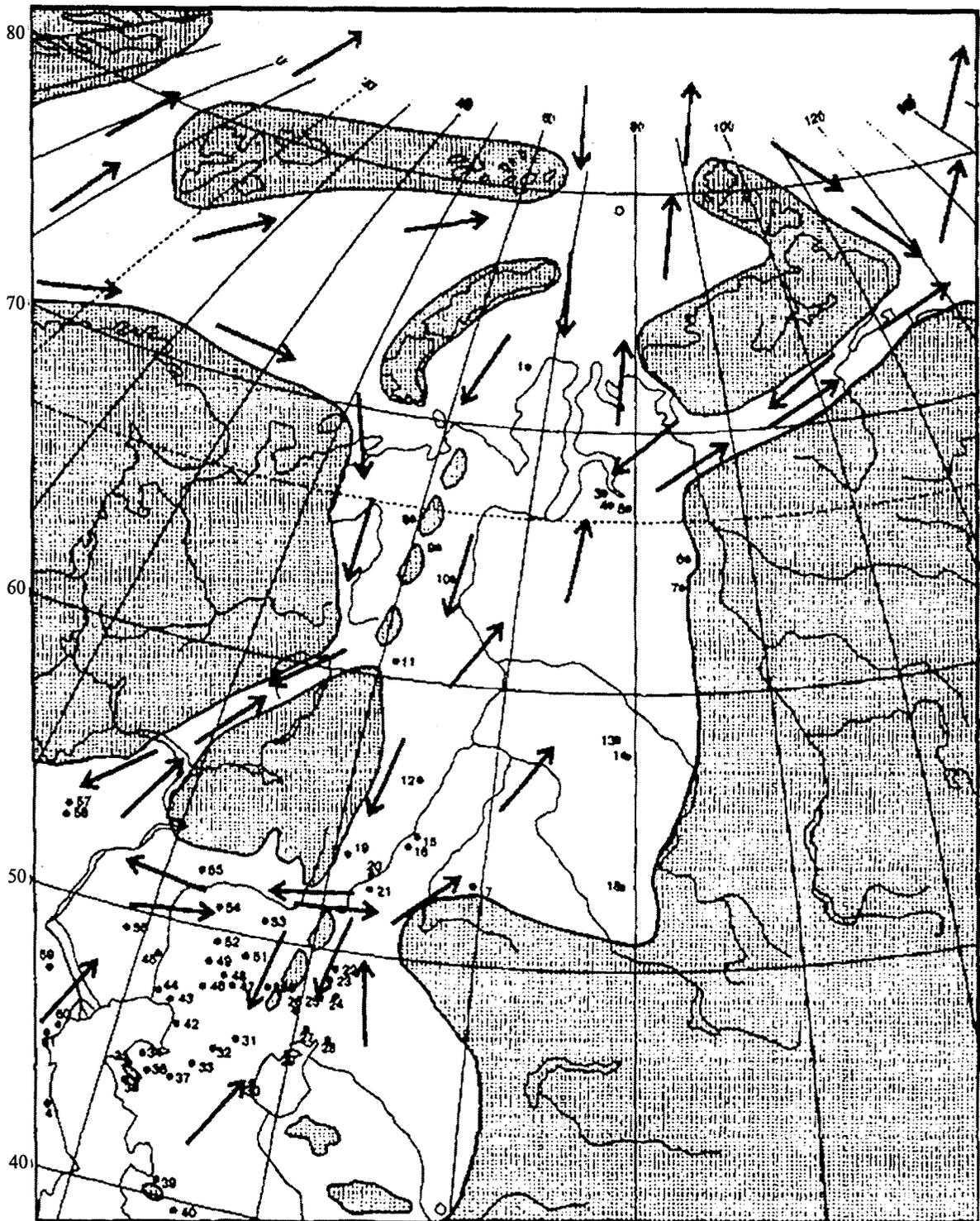


Рис. 5. Раннеэоценовый морской бассейн в северной части Туранской плиты, в Тургайском прогибе и на Западно-Сибирской плите (по Беньямовский, 2007). Стрелками показано направление течений, цифрами – номера изученных разрезов

«В ассоциациях средне- и позднепалеоценовых фораминифер содержатся крупные роталиды, *Miscellania*, *Lockhartia*, *Ranikothalia*, *Paragotolia*, известные также в разрезах Индии и Пакистана. В Афганско-Северопамирской области на хребте Петра I (Дронов, 1994) в шлифах обнаружены крупные роталиды, редкие оперкулины совместно с остатками мшанок, морских

ежей, кораллов. Севернее (Таджикистан, юго-восточная Туркмения) в разрезах нижнего и среднего палеоцена распространены *Nummulites*, *Lockhartia*, многочисленные *Quinqueloculina*. Это, по-видимому, фауна мелководного шельфа северной части тропической области» (с. 90). Обобщая данные по раннепалеоценовой фауне бентосных фораминифер не

только центральноазиатских регионов, но и Восточной Европы, Э. М. Бугрова делает заключение об ее определенной связи с тропическим бассейном Индии и Пакистана. Свидетельства миграции тепловодной биоты меридиональными проливами не ограничиваются южными звеньями морской меридиональной системы. Для Тургай высокие температуры поверхностных вод, наличие течений с заметными скоростями в проливе, направленными с юга на север, были давно отмечены Р. Х. Липман (Липман, 1965) по морфометрическим показателям радиоларий. Находки тепловодных глобигеринид были отмечены в нижнеэоценовых отложениях Привасюганья (62° с. ш.) (данные Субботиной, Фрейман, а также Подобной, 1998).

Миграция тепловодной биоты из экваториальных в полярные широты, особенно в период палеоэоцен-эоценового температурного максимума (РЕТМ), рассмотрена на примере динофлагеллат одним из авторов настоящей статьи (Н. И. Запорожец). Близкие по составу комплексы органикостенного фитопланктона установлены от Индо-Пакистанской до Полярной акваторий, особенно для раннего эоцена. Лучшей иллюстрацией этого является распространение *Apectodinium augustum* – таксона, индексирующего первую зону раннего эоцена и повсеместно распространенного от экватора до полюса, а также некоторых других таксонов, первое появление которых зафиксировано в низких широтах. *A. augustum* повсеместно приурочен к интервалам разрезов с отрицательными изотопными аномалиями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ (Sluijs, 2006), когда непродолжительное время (несколько сот тысяч лет) накапливались осадки, обогащенные органическим веществом. Находки *A. augustum* отмечены в пакистанских и индийских разрезах Тетиса (Sluijs, 2006), в многочисленных разрезах Туранской плиты и Крымско-Кавказской области, где он впервые появляется в черных сапропелевых глинах терминального палеоэоцена и исчезает выше сапропелитов изотопной аномалии (см. рис. 6).

Столь же часто *A. augustum* встречается в слоях основания разреза морского нижнего эоцена Сибирской плиты, разрезах Туранской плиты и Среднеазиатского региона, а также на хребте Ломоносова в Полярном бассейне (Н. И. Запорожец, в Ахметьев и др., 2004; Backman et al., 2006). Весьма примечательно, что *A. augustum* часто сопутствуют его тератоморфы *A. parvum* и *A. quinquelobum*, также низкоширотного происхождения. Н. И. Запорожец эти таксоны были обнаружены в разрезах Западного Копетдага (Тортмоллы) и Хеу (Кабардино-Балкария), известны они также в Привасюганье (Iakovleva et al., 2000a). В более коротком временном интервале они указываются и в осадках, отвечающих РЕТМ хребта Ломоносова (Backman et al., 2006). В последнее десятилетие цисты *Apectodinium augustum* обнаружены в целом ряде новых разрезов Западно-Сибирской плиты (Першинском карьере Зауралья, в окрестно-

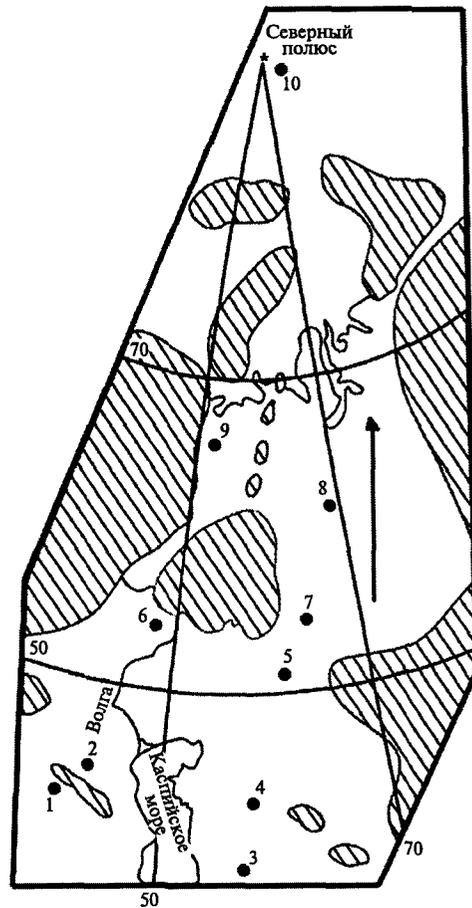


Рис. 6. Разрезы нижнего эоцена на Туранской плите в Тургайском прогибе и на Западно-Сибирской плите, отвечающие эпизоду РЕТМ, в которых обнаружены цисты *Apectodinium augustum*. 1 – Медани, Западная Грузия; 2 – р. Хеу (Кабардино-Балкария); 3 – Тортмоллы (Копетдаг) (1–3 по Ахметьев, Запорожец, 1996); 4 – Приаралье (Казахстан); 5 – Соколовский карьер (4, 5 по Iakovleva et al., 2001); 6 – балка Дюпа, Саратовское Поволжье (по Александровой, данная статья); 7 – Зауралье, Першино (по Васильева, Малышкина, 2002); 8 – р. Васюган (по Iakovleva et al., 2000a); 9 – Печорская впадина, скв. 228 (по Iakovleva et al., 2000b); 10 – хребет Ломоносова (по Backman et al., 2006)

стях Ханты-Мансийска, в бассейне р. Северная Сосьва, в Печорской впадине (Iakovleva et al., 2000b) и других).

В нижних и средних широтах Евразии в нижнем эоцене установлено более 200 видов диноцист, 150 – в пределах Тургайского прогиба и Западно-Сибирской плиты. В нижнем эоцене хребта Ломоносова предварительно определено до 35–40 видов.

В прогибах Кришна-Годавари и Кавери Индостанского блока, обращенных к восточным пассатам, в палеоэоценовых отложениях были обнаружены диноцисты, как правило, появляющиеся в средних широтах обоих полушарий позже, только в конце палеоэоцена или в начале эоцена. К ним относятся: *Cerodinium dibelii*, *Alisocysta margarita*, *Apectodinium hyperacanthum*, *A. homomorphum*, *Cordosphaeridium*

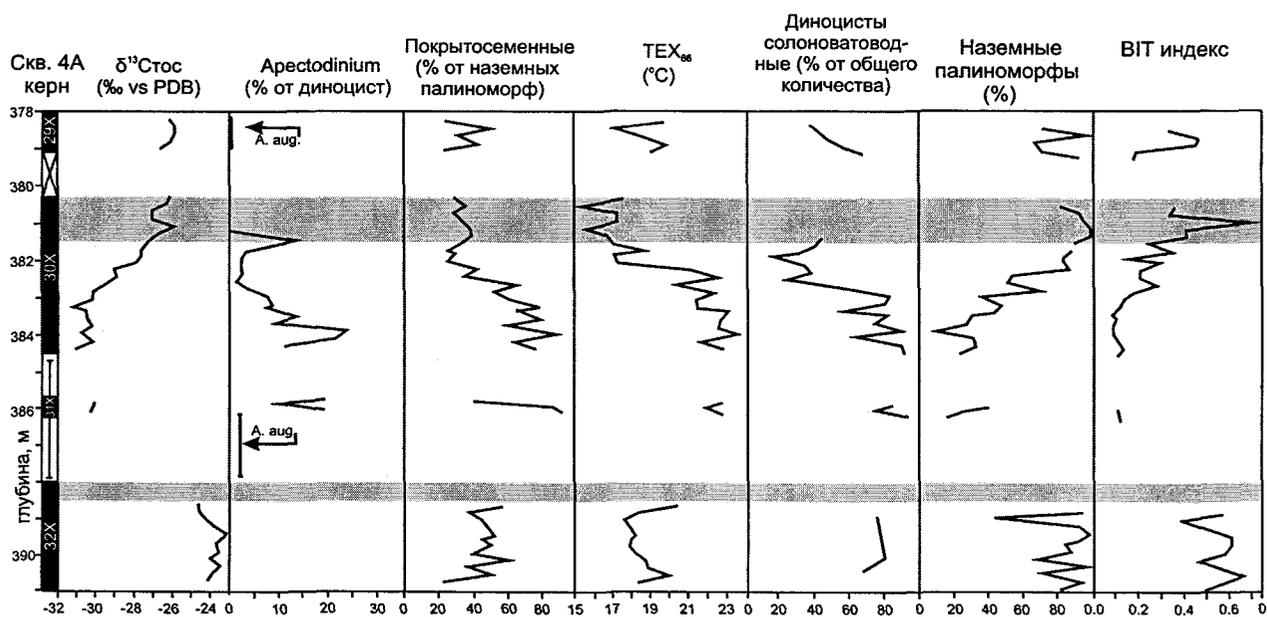


Рис. 7. Результаты изотопно-геохимического ($\delta^{13}\text{C}$), палинологического (диноцисты, споры и пыльца) и палеотемпературного (TEX_{86}) изучения проб из глин нижнего эоцена, вскрытых скважиной 3024А на хребте Ломоносова в интервале 392–378 м (палеоцен-эоценовый термальное максимум (PETM)) (Sluijs, 2006)

fibrospinosum, *C. gracile*, *Deflandrea phosphoritica*, *D. oebisfeldensis*, *Dyphies colligerum*, *Glaphyrocysta ordinata*, *Hafnisphaera septata* и др. (Prasad, Pundeer, 2002). Все эти таксоны обычны для нижнего эоцена Западной Сибири, а некоторые из них установлены и в Полярном бассейне (*Apectodinium hyperacanthum*, *Deflandrea oebisfeldensis*, *Glaphyrocysta ordinata*, *Deflandrea phosphoritica*) (Ахметьев и др., 2004; Backman et al., 2006). Индийские палинологи R. Saxena и S. Sarcar (Saxena, Sarcar, 1983) изучили переотложенные диноцисты в миоценовых отложениях Предгималайского прогиба. Как они установили, источником переотложения таксонов позднего палеоцена и раннего эоцена является формация Субатху, обнажающаяся вдоль северного обрамления прогиба. Основная часть выявленных таксонов представлена видами, получившими распространение в нижнеэоценовых толщах Туранской плиты, Западной Сибири, а отчасти и Полярного бассейна (*Huyschospaeridium tubiferum*, *Homotryblum tenuispinosum*). Оба эти таксона появляются в экваториальной области в танете и позже впервые фиксируются в средних широтах Евразии (Williams et al., 2004; Sluijs, 2006). Из других видов отмечены *Cleistospaeridium disjunctus*, *C. diversispinosum*, *Homotryblum plectylum*, *Operculodinium centrocarpum*, *Huyschocolpoma salacia*, *Spiniferites membranaceus*, *Thalassiphora cf. velata*, *Areoligera* sp. Появление этих таксонов в раннем эоцене в Туранском море и в акваториях севернее его более логично связать с их миграцией тепловодным течением по меридиональному тракту Центральной Евразии, чем с распространением через Западный Тетис, Атлантику, Северное море, а также проливы, связывающие Североморский бассейн через Восточно-Европейское море с Туранским.

Последним звеном затухавшего пассатного переноса в центральной части Евразии был Западно-Сибирский эпиконтинентальный морской бассейн. Кроме перечисленных выше видов, ранее появившихся в более южных широтах, установлены еще не менее двух десятков видов общих для Индо-Пакистанского региона, Туранской плиты, Западной Сибири и нижнеэоценовых осадков хребта Ломоносова (Запорожец, в Ахметьев и др., 2004; Backman et al., 2006): *Spiniferites ramosus*, *Cerodinium speciosum*, *Thalassiphora delicata*, *T. pelagica*, *Ceradinium striatum*, *C. depressum*, *Phthanoperidinium comatum*, *P. stockmansii* (*P. echinatum*), *Wetzeliella articulata*, *Palaeocystodinium golzowense*, *Cribroperidinium tenuitabulatum*, *Lentinia serrata*, *L. wetzeli*, *Operculodinium microtrianum*, *Homotryblum tenuispinosum*. Таким образом, много таксонов являются общими для раннепалеоценовых толщ хребта Ломоносова и Западно-Сибирской плиты, что указывает на тесные биогеографические связи этих акваторий.

Данные об экстремальном потеплении поверхностных вод у полюса были получены международным коллективом полярной экспедиции, пробурившей в 2004 г. серию скважин на хребте Ломоносова. Одной из них были вскрыты отложения РЕТМ между 87° и 88° с. ш., т. е. в непосредственной близости от полюса. Предварительно изученные материалы вошли в отчет, представленный в Интернете (Backman et al., 2006). Ситуация в пограничном интервале палеоцена и эоцена, как она представляется авторам, выглядит так. Эпизод РЕТМ фиксируется на глубинах 387–378,5 м по резкому увеличению содержания изотопа ^{13}C в интервале 386–383 м (до 6 %) и сначала по появлению, а затем доминированию тепловодного *Apectodinium augustum*, максимальное содер-

жание которого в спектре диноцист достигает 30 % (Sluijs, 2006) (см. рис. 7). На уровне доминирования *A. augustum* зафиксировано и максимальное повышение температуры поверхностных вод (до 23 °С). В палиноспектре высших растений пыльца цветковых заметно преобладает над пыльцой голосеменных, что также отражает эпизод потепления. Из-за отсутствия карбонатных фоссилий определение температуры поверхностных вод измерялось новым методом. Он основан на исследовании мембран липидов, которые не зависят от солености воды и их содержание связано линейной зависимостью в диапазоне температур +10–28 °С (Schouten et al., 2002). Поступление липидов на морское дно происходило в сезоны максимальной продуктивности фитопланктона. Изучение липидов показало последовательное изменение температуры поверхностных вод от +16 °С в конце палеоцена до +20–23 °С в течение РЕТМ и падение ее до +17 °С по окончании эпизода максимального потепления. Сделан вывод, что в конце позднего палеоцена место заложения скважин находилось на пути флювиального потока близко от побережья. Об этом же свидетельствует и увеличение до 90 % пыльцы высших растений в палиноспектрах. Среди диноцист доминировали *Cerodinium* и *Sinegalinium*, толерантные к понижению солености. Аморфный органический материал преобладал также наземного происхождения, на что указывает высокие значения индекса ВІТ (процентное отношение органического материала наземного происхождения к морскому). Регрессия в это время достигала максимума. С началом эпизода РЕТМ индекс ВІТ быстро падает, а содержание морских диноцист в палиноспектрах возрастает до 60 %. Таким образом, в Западной Сибири и в Полярном бассейне абиотические события развивались по одному и тому же сценарию: регрессия в терминальном палеоцене сменялась высокоамплитудной трансгрессией и резким потеплением в начале эоцена.

Потепление раннего эоцена в Северной Сибири отразилось и на составе наземной флоры этого возраста, особенно в зонах морских побережий, непосредственно примыкающих к меридиональной системе акваторий, где южные мигранты получили особенно большое распространение. Это относится прежде всего к флоре Кенгдейского грабена в низовьях Лены (71° с. ш.). В пограничных слоях палеоцена и эоцена были давно известны находки магнолиевых, а недавно были описаны листья и фруктификации миртовых (Ozerov et al., 2006), а также плоды *Crataegia* (Kvacek et al., 2005). Современные аналоги этого рода известны ныне в субтропиках Юго-Западного Китая на границе с Вьетнамом. Флора Романколь этого же возраста из отложений береговой зоны раннепалеогенового Тургайского пролива (52° с. ш.) близка в систематическом отношении флоре Сезанна спарнакских слоев Парижского бассейна, и обе они соответствуют или близки уровню РЕТМ. Выявлен широкий спектр растений не только

субтропического, но и тропического родства, принадлежащих *Proteaceae*, *Araliaceae*, *Symplocaceae*, *Sapotaceae*, *Magnoliaceae* и др. (Макулбеков, 1977; Байковская, 1984; Ахметьев, Беньямовский, 2006). Аналогичная по составу и, по-видимому, одновозрастная флора описана Н. М. Макулбековым (Макулбеков, 1972) из Павлодарского Прииртышья (53° с. ш.) – района, находившегося у юго-восточной окраины Западно-Сибирской плиты, в сфере влияния теплого течения.

Морской теплоперенос сопровождался, по-видимому, и атмосферным, о чем можно судить по находкам многих представителей субтропической флоры в составе теплоумеренной флоры арктического побережья севера Сибирской платформы и Тихоокеанского побережья. Ликвидамбры, магнолии по мегаспоридам, а лорантовые и пальмы по пыльце (данные Криштофович, 1958; Буданцев, 1983; Кулькова, 1973) обнаружены в разрезе нижнего эоцена озера Тас-тах (междуречье Индигирки и Яны, 72° с. ш.). Фотографии листьев пальмы *Sabal* из окрестностей пос. Беринговский к югу от устья р. Анадырь (63° с. ш.) были переданы М. А. Ахметьеву и В. И. Волобуевой. Находки *Sabal* ранее указывались из базальных слоев нижнего эоцена Северо-Западной Камчатки и Аляски севернее 60° с. ш. (Буданцев, 1983).

Рассмотренные выше данные, по мнению авторов, достаточно убедительно свидетельствуют о большой роли меридионального морского теплопереноса в повышении температуры поверхностных вод Полярного бассейна, а также в более равномерном распределении тепла по поверхности Земли в эпизоде РЕТМ.

Заключение

Обобщив данные по особенностям крупнейших биосферных кризисов фанерозоя – на рубежах ордовика и силура, перми и триаса, мела и палеогена, палеоцена и эоцена, а также проанализировав особенности эволюции биосферы в периоды наибольших изменений биоты, но не приводившие, однако, к ее кардинальным перестройкам, авторы пришли к заключению, что в фанерозое не существовало единой причины возникновения глобальных биосферных кризисов. Хотя все они сопровождалось изменением биоразнообразия, оно происходило с разной продолжительностью – обычно от нескольких сотен тысяч до 10 млн лет и более. На одних кризисных рубежах эволюции в большей степени поражалась бентосная биота, на других – планктонная, причем в одних случаях в большей степени карбонатный планктон, в других – кремниевый, в третьих – органический. Неадекватным оказывалось и поведение магнитного поля, так как не все перестройки в биосфере сопровождалось его инверсией. Единственное, что объединяло все кризисные рубежи в эволюции биосферы, – это глобальные изменения

климата. Что касается известной парадигмы о главенствующей роли импактных событий в биосферных кризисах, то хотя для некоторых из них ее значение не отрицается, тем не менее она не рассматривается как определяющая. Импактными причинами трудно объяснить меняющуюся продолжительность смен биоты на критических рубежах, неадекватность в степени изменения тех или иных групп, а также появление нескольких уровней иридиевых аномалий в единых разрезах, что подразумевает их земной, а не космический источник. Особенно трудно, как было отмечено выше, с позиций «импактных событий» обосновать механизм смен биоты при их широтной миграции во времени в зависимости от направленности и амплитуды климатических изменений (похолоданий или потеплений) в соответствии с «поведением» широтного температурного градиента. Очевидно, что при импактных событиях поражение биоты должно быть глобально синхронным.

Все биосферные перестройки носили системный характер с разной степенью воздействия на макросистему (Землю). Благодаря воздействию деструктивных сил на слагающие ее системы низших порядков (литосфера, гидросфера и прочее), в фанерозое ни разу не происходило поражения макросистемы в целом. Кризисные состояния биосферы, сопровождавшиеся ее перестройкой, разделялись более продолжительными периодами ее относительной стабильности. Этим кризисы принципиально отличались от катастроф (импактных, литосферных, гидросферных, биологических) – явлений внезапных, кратковременных, большой разрушительной силы, в экологическом плане выходящих за пределы лимитирующих факторов (Лысенко, 1997). Все лучше изученные импактные события фанерозоя не приводили к полному уничтожению биоты, даже в зоне их непосредственного воздействия. Напротив, они нередко оказывали стимулирующее воздействие на ее развитие (например, обновление карбонатного планктона на рубеже мела и палеогена, после его поражения в фотическом слое Мирового океана). К импактной парадигме надо, вероятно, относиться как к любой другой, играющей ведущую роль в развитии науки, обогащая ее новыми идеями. Исторически доказано, что десятилетия спустя одна парадигма сменяется другой, более соответствующей уровню знаний на текущий момент.

Как уже было отмечено, из всех факторов природной среды во время биосферных перестроек фанерозоя в первую очередь изменялся климат, определяющий термодинамическое состояние биосферы, ход и направление эволюции. Расшифровка причин и степени изменения климата в эволюции биосферы важна прежде всего для выяснения их природы, продолжительности и периодичности. В первую очередь это касается высокоамплитудных колебаний, разделенных значительными интервалами, но в наибольшей степени оказавших влияние на состояние биосферы.

Н. М. Чумаков (Чумаков, 2005), назвав эти колебания сверхдлинными, рассмотрел различные гипотезы причин их возникновения (высокоширотное положение континентов и существование суперконтинентов, роль океанических течений и проливов, а также парниковых газов, тектогенез и горообразование, особенности магматизма, импактные события, космические и планетарные факторы). Он пришел к заключению, что во всех случаях первопричиной сверхдлинных климатических колебаний «была эндогенная активизация Земли» и связанные с ней тектонические и экзогенные процессы, особенно когда они оказывались однонаправленными, т. е. действовали совместно в сторону похолодания или потепления. Из всех рассмотренных им гипотез, в большинстве случаев по тем или иным причинам отвергнутых, он наименее определенно высказался в отношении гипотезы, ставившей климатические изменения в зависимости от колебаний наклона оси вращения Земли, связанной с приливной эволюцией в системе Земля–Луна–Солнце (Авсюк, 1986, 1991). Между тем приложение этой гипотезы к фанерозойской истории позволяет достаточно корректно увязать минимальные углы наклона земной оси (ее вариации оцениваются в пределах 17–30° и зависят от расстояния между Землей и Луной) с эпохами максимального похолодания или потепления в позднем докембрии и фанерозое. Наиболее значительные оледенения начала позднего рифея (740–730 млн лет), лапландского или варангерского оледенения начала венда (590–580 млн лет), позднеордовикского (440 млн лет), позднекарбонатового – раннепермского (300–290 млн лет), происходили в среднем через 140–150 млн лет. Именно так они размещаются на вендско-фанерозойском отрезке геохронологической шкалы. Наиболее заметные потепления также закономерно чередуются, хотя и с меньшими интервалами (через 140–120 млн лет): ранне-среднедевонское (380–370 млн лет), позднепермское – раннетриасовое (250–230 млн лет), позднеюрское – раннемеловое (130–120 млн лет). Для мезозоя и первой половины кайнозоя, когда климат Земли длительное время сохранялся парниковым, правомерность применения этой гипотезы требует уточнений. Однако взаимосвязь колебательных процессов с изменениями климата и тектогенезом в соответствии с моделью приливной эволюции системы Земля–Луна–Солнце в полной мере пока не оценена. Она требует дополнительных корректив и доказательств методами математического моделирования и палеоклиматологии.

Литература

- Авсюк Ю. Н. (1986) Колебательный режим эволюции системы Земля–Луна и его сопоставление с геологическими процессами фанерозоя / Докл. АН СССР. Т. 287. № 35. С. 1097–1101.

- Авсюк Ю. Н. (1991) Альтернатива спредингу / Докл. АН СССР. Т. 317. № 6. С. 1137–1140.
- Александрова А. Н., Братцева Г. М., Кулькова И. А. (1985) Палинофлоры Средней Сибири на рубеже эоцена и олигоцена // Изв. АН СССР. Сер. геол. № 11. С. 64–73.
- Алексеев А. С., Дмитриев В. Ю., Пономаренко А. С. (2001) Эволюция таксономического разнообразия. Вып. 5. М.: ГЕОС. 126 с.
- Амон Э. О. (1990) О границе мела и палеогена в Среднем и Южном Зауралье по данным стратиграфического распространения комплексов микрофауны / Проблемы стратиграфии Урала. Мезозой и кайнозой. Свердловск: Препринт. С. 25–39.
- Амон, Холлис (в печати) Амон Э. О., Холлис К. Дж. Некоторые особенности палеобиогеографии радиоларий в средне- и широкоширотных палеогеновых морских бассейнах (Западная Сибирь, Новая Зеландия). Екатеринбург: ИГиГ УрО РАН.
- Атлас литолого-палеогеографических, структурных, палинспастических и геоэкологических карт Центральной Евразии (2002) / Отв. исполн. О. А. Федоренко и др. Алматы: НИИПР ЮГГЕО. 37 карт.
- Ахметьев М. А. (2004) Причинно-следственные связи и факторы глобальных биосферных перестроек в фанерозе // Современные проблемы геологии / Отв. ред. Ю. О. Гаврилов, М. Д. Хуторской. М.: Наука. С. 463–492 (Тр. ГИН РАН. Вып. 565).
- Ахметьев М. А., Александрова Г. Н., Беньямовский В. Н. и др. (2004) Новые данные по морскому палеогену Западно-Сибирской плиты. Статья 1 // Стратиграфия. Геол. корреляция. Т. 12. № 1. С. 67–93.
- Ахметьев М. А., Беньямовский В. Н. (2006) Палеоцен и эоцен российской части Западной Евразии // Стратиграфия. Геол. корреляция. Т. 14. № 1. С. 54–78.
- Ахметьев М. А., Запорожец Н. И. (1996) Смена диноцист в разрезах палеогена и нижнего миоцена Русской платформы, Крымско-Кавказской области и Туранской плиты как отражение экосистемных перестроек / Ископаемые организмы как основа для стратиграфии, корреляции и палеобиогеографии фанероза. М.: ГЕОС. С. 55–69 (Тр. ГИН РАН. Вып. 501).
- Байковская Т. Н. (1984) Палеоценовая флора Романкульская (Южный Урал). Л.: Наука. 79 с.
- Беньямовский В. Н. (2007) Палеогеновые меридиональные проливы Северной Евразии / Проливы Северного полушария в мелу и палеогене. М.: Изд-во геол. ф-та МГУ. С. 80–136.
- Бугрова Э. М. (1997) Об экосистемной характеристике палеоценовых бассейнов Северо-Восточных окраин океана Тетис // Эволюция жизни на Земле: материалы 1-го Международного симпозиума «Эволюция жизни на Земле». 24–28. Томск / Отв. ред. В. М. Подобина. Томск: Изд-во НТЛ. С. 90.
- Буданцев Л. Ю. (1983) История арктической флоры эпохи раннего кайнофита. Л.: Наука. 156 с.
- Васильева О. Н., Малышкина Т. П. (2002) Микрофитофоссилии и эласмобранхии в палеогеновом разрезе карьера «Першинский» Среднего Зауралья // Ежегодник-2001. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН. С. 26–30.
- Волков Ю. В. (1996) Климатическая зональность и палеотечения в геологическом прошлом. Автореферат дисс. на соиск. канд. г.-м. н. М.: МГУ. 11 с.
- Волков Ю. В. (2002) Климатическая зональность и палеотечения в геологическом прошлом (модельные исследования для палеозоя и мезозоя). М.: Спутник. 64 с.
- Гаврилов Ю. О., Щербинина Е. А. (2004) Глобальное биосферное событие на границе палеоцена и эоцена // Современные проблемы геологии / Отв. ред. Ю. О. Гаврилов, М. Д. Хуторской. М.: Наука. С. 493–531 (Тр. ГИН РАН. Вып. 565).
- Герман А. Б., Моисеева М. Г., Снайсер Р. Э., Альберг А. (2004) Маастрихт-палеоценовые флоры Северо-Востока России и Северной Аляски и флористические изменения на границе мела и палеогена // Стратиграфия. Геол. корреляция. Т. 12. № 5. С. 55–64.
- Гоманьков А. В., Мейен С. В. (1986) Татаринская флора (состав и распространение в поздней перми Евразии). М.: Наука. 174 с. (Тр. ГИН АН СССР. Вып. 401).
- Глезер З. И., Степанова Г. В. (1994) Расчленение и корреляция палеогеновых отложений Карского моря по диатомеям и динофлагеллатам // Региональная геология и металлогения. СПб.: ВСЕГЕИ. № 2. С. 148–153.
- Дронов В. И. (1994) Стратиграфия, конседиментационная зональность и основные этапы геологического развития Юго-Восточного и Рушан-Пшарского Памира в мезозое и раннем кайнозое. Диссерт. на соиск. д. г.-м. н. в форме научного доклада. Душанбе: Ин-т геологии АН Респ. Таджикистан. 65 с.
- Еськов К. Ю. (2000) История Земли и жизни на ней. М.: МИРОС. 351 с.
- Кеннет Дж. П. (1987) Морская геология. В двух томах. М.: Мир. Т. 1. 397 с. Т. 2. 384 с.
- Клювтикина Т. С. (2007) Палеогеография моря Лаптевых в позднем плейстоцене и голоцене по материалам изучения ископаемых микроводорослей. Автореф. дисс. канд. географ. наук. М.: МГУ. 24 с.
- Климат в эпохи крупных биосферных перестроек (2004) / Под ред. М. А. Семихатова, Н. М. Чумакова. М.: Наука. 299 с. (Тр. ГИН РАН. Вып. 550).
- Красилов В. А. (2001) Модель биосферных кризисов // Экосистемные перестройки и эволюция биосферы. Вып. 4 / Под ред. А. Г. Пономаренко, А. Ю. Розанова, М. А. Федонкина. М.: ПИН РАН. С. 9–16.
- Крашенинников В. А. (1969) Географическое и стратиграфическое распределение планктонных фораминифер в отложениях палеогена тропической и субтропической областей. М.: Наука. 188 с.
- Крашенинников В. А. (1977) Значение океанических отложений для разработки стратиграфической шкалы мезозоя и кайнозоя (Индийский океан) // Вопросы микропалеонтологии. Вып. 19. С. 124–227.
- Крашенинников В. А., Басов И. А. (2007) Стратиграфия палеогеновых отложений Мирового океана и корреляция с разрезами на континентах. М.: Научный мир. 316 с.
- Криштофович А. Н. (1958) Ископаемые флоры Пенжинской губы, озера Тастах и хребта Рарытгин // Палеоботаника. Сер. 8. Л.: Наука. С. 74–121 (Тр. БИН АН СССР. Вып. 3).
- Кулькова И. А. (1973) Палинологические исследования эоценовых отложений Яна-Индигоирской низменности. Новосибирск: Наука. 113 с. (Тр. ИГиГ СО АН СССР. Вып. 174).
- Липман Р. Х. (1965) Комплексы радиоларий в палеогеновых отложениях Тургайского прогиба и Северного Приаралья / Биостратиграфический сборник. Л.: Недра. Т. 115. Вып. 1. С. 78–89.

- Лысенко Н. И. (1997) Земные катастрофы – импульсы эволюции / Биосфера і геологічні катастрофи. Київ: ІГН НАН України. С. 15–16.
- Макулбеков Н. М. (1972) Эоценовая флора Северного Казахстана. Алма-Ата: Наука. 177 с.
- Макулбеков Н. М. (1977) Палеогеновые флоры Западного Казахстана и Нижнего Поволжья. Алма-Ата: Наука. 253 с.
- Мейен С. В. (1987) Основы палеоботаники. М.: Недра. 403 с.
- Найдин Д. П. (2007) Эпиконтинентальные моря Северной Америки и Евразии / Проливы Северного полушария в мелу и в палеогене. М.: Изд-во геол. фак-та МГУ. С. 60–79.
- Наугольных С. В. (2006) Вязниковская флора и природа пермо-триасового вымирания // Причинно-следственные связи и факторы глобальных биосферных перестроек в фанерозое / Отв. ред. М. А. Ахметьев и А. Б. Герман. М.: ГЕОС. С. 42–71 (Тр. ГИН РАН. Вып. 580).
- Погода и климат (1998) / Пер. с англ. М.: Терра – Книжный клуб. 152 с.
- Подобина В. М. (1998) Фораминиферы и биостратиграфия палеогена Западной Сибири. Томск: Изд-во ТГУ. 338 с.
- Ронов А. Б., Хаин В. Е., Балуховский А. Н. (1989) Атлас литолого-палеогеографических карт мира: Мезозой и кайнозой континентов и океанов. Л. 79 с.
- Современные проблемы геологии (2004) / Отв. ред. Ю. О. Гаврилов, М. Д. Хуторской. М.: Наука. 647 с. (Тр. ГИН РАН. Вып. 565).
- Флора и динозавры на границе мела и палеогена Зейско-Буреинского осадочного бассейна. (2001) Владивосток: Дальнаука. 162 с.
- Чумаков Н. М. (2004) Крупные климатические колебания и тектонические процессы // Современные проблемы геологии / Отв. ред. Ю. О. Гаврилов, М. Д. Хуторской. М.: Наука. С. 532–545 (Тр. ГИН РАН. Вып. 565).
- Чумаков Н. М. (2005) Причины глобальных климатических изменений по геологическим данным // Стратиграфия. Геол. корреляция. Т. 13. № 3. С. 3–25.
- Чумаков Н. М. (2006) Раннепалеозойский ледниковый период и биосферные события позднего ордовика // Причинно-следственные связи и факторы глобальных биосферных перестроек в фанерозое / Отв. ред. М. А. Ахметьев, А. Б. Герман. М.: ГЕОС. С. 25–41 (Тр. ГИН РАН. Вып. 580).
- Шацкий С. Б. (1984) Среда и жизнь на рубежах эпох кайнозоя в Западной Сибири / Среда и жизнь на рубежах эпох кайнозоя в Западной Сибири и на Дальнем Востоке. Новосибирск: Наука. С. 9–15.
- Щедрина З. Г. (1958) Об ископаемых фораминиферах в донных отложениях Карского моря / Сборник статей по палеонтологии и стратиграфии. Вып. 11. Л.: НИИГА. С. 66–72.
- Alvarez L. W., Alvarez W., Aasro F., Michel H. V. (1980) Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction // Science. V. 208. № 4448. P. 1095–1108.
- Backman J., Moran K., McInroy D. B. et al. (2006) Proceedings of the Integrated Ocean Drilling Program. V. 302. US College Station, Texas. 169 p.
- Benton M. (1996) The Penguin historical atlas of dinosaurs. London: Penguin Books Ltd. 144 p.
- Boulter M. C., Kvacek Z. (1989) The Paleocene Flora of the Isle of Mull // Palaeont. Assoc. London. Sp. Papers. № 42. 149 p.
- Chaloner W. G. (1970) The rise of the first land plants // Biol. Revs. Cambridge Phyl. Soc. 45. P. 353–377.
- Claeys P., Kiessling W., Alvarez W. (2002) Distribution of Chicxulub ejecta at the Cretaceous-Tertiary boundary // Geol. Soc. America. Spec. Paper. V. 356. P. 55–68.
- Dercourt J., Gaetani M., Vrielynck B. et al. (2000) Atlas Peri-Tethys Palaeogeographic Maps. Paris: CCGM-CGMW. 37 maps.
- Frakes A. L., Kemp E. M. (1972) Influence of continental position on Early Tertiary climates // Nature. V. 240. P. 97–100.
- Frakes L. A., Francis J. M., Syktus J. I. (1992) Climate modes of the Phanerozoic. Cambridge: Cambridge Univ. Press. 274 p.
- Grauvogel-Stamm L. (1999) Pleuromeia sternbergii (Munster) Corda, eine charakteristische Pflanze des deutschen Buntsandsteins / Trans. Eine ganz andere Welt. Munchen: Verlag Dr. Friedrich Pfeil. S. 271–282.
- Haq B. U., Hardenbol J., Vail P. R. (1987) Chronology of fluctuating sea levels since the Triassic // Science. V. 235. № 4793. P. 1156–1166.
- Hollis C. J., Dickens G. R., Field B. D., Jones C. M., Strong C. P. (2005) The Paleocene-Eocene transition at Mead Stream, New Zealand: a southern Pacific record of early Cenozoic global change // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. V. 215. P. 313–343.
- Iakovleva et al. (2000a) Iakovleva A. I., Cavagnetto C., Rousseau D.-D. Paleocene-Eocene dinoflagellate cyst and continental palynomorphs from borehole № 4 (Vasyugan basin, Central Western Siberia) // Palynology. V. 24. P. 187–200.
- Iakovleva et al. (2000b) Iakovleva A. I., Oreshkina T. V., Alexeev A. S., Rousseau D.-D. A new Paleogene micropaleontological and paleogeographical data in Pechora Depression, Northeastern European Russia // C. R. Acad. Sci. Paris de la terre et des planetes. V. 330. P. 485–491.
- Iakovleva A. I., Brinkhuis H., Cavagnetto C. (2001) Late Paleocene-Early Eocene dinoflagellate cyst from Turgai Strait, Kazakhstan: correlation across seaways // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. V. 172. P. 243–268.
- Johnson K. R. (1992) Leaf-fossil evidence for extensive floral extinction at the Cretaceous/Tertiary boundary. North Dakota, USA / Cret. Research. V. 13. P. 91–117.
- Johnson K. R. (2002) Megafloora of the Hell Creek and lower Fort Union formations in the western Dakotas: vegetational response to climate change, the Cretaceous-Tertiary boundary event, and rapid marine transgression // Geol. Soc. America Special Paper. V. 361. P. 329–391.
- Johnson K. R., Nichols D. J., Attrep M., Jr., Orth C. J. (1989) High-resolution leaf-fossil record spanning the Cretaceous-Tertiary boundary // Nature. V. 340. P. 708–711.
- Kaiho K. (1994) Planktonic and benthic foraminiferal extinction events during the last 100 m. y. // Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol. V. 111. P. 45–71.
- Keller G., Adatte T., Stinnesbeck W. et al. (2002) Paleocology of the Cretaceous – Tertiary mass extinction in planktonic foraminifera // Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol. V. 178. P. 257–297.
- Kvacek Z., Manchester S. R., Akhmetiev M. (2005) Review of the fossil history of Craigia (Malvaceae s. l.) in the Northern Hemisphere based on fruits and co-occurring foliage / Современные проблемы палеофлористики, палеофитогеографии и фитоистратиграфии. Труды Международной палеоботанической конференции. Москва, 17–18 мая 2005 г. Вып. 1. М.: ГЕОС. С. 114–140.

- Lakhanpal R. N. (1970) Tertiary floras of India and their bearing of the historical geology of the region // *Taxon*. P. 675–694.
- Loyal R. S., Gupta V. J. (1990) Biostratigraphic correlation and paleoecology of stratigraphically significant Paleocene-Eocene sections exposed at Subathu and Dharamsala areas of Lesser Himalaya (Himachal Pradesh, India) // *Newsl. Stratigr.* V. 21. № 3. P. 157–165.
- Nichols D. J. (1990) Geologic and biostratigraphic framework of the non-marine Cretaceous-Tertiary boundary interval in western North America // *Rev. Palaeobot. Palynol.* V. 65. P. 75–84.
- Nichols D. J. (2007) Selected plant microfossil records of the terminal Cretaceous event in terrestrial rocks, western North America // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* V. 255. P. 22–34.
- Nichols D. J., Jarzen D. M., Orth C. J., Oliver P. Q. (1986) Palynological and iridium anomalies at Cretaceous-Tertiary Boundary, South-Central Saskatchewan // *Science*. V. 231. P. 714–717.
- Nichols D. J., Fleming R. F. (2002) Palynology and palynostratigraphy of Maastrichtian, Paleocene, and Eocene strata in the Denver Basin, Colorado // *Rocky Mount. Geol.* V. 37. № 2. P. 135–163.
- Nichols D. J., Johnson K. R. (2002) Palynology and microstratigraphy of Cretaceous-Tertiary boundary section in southwestern North Dakota // *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper*. V. 361. P. 95–143.
- Ozerov I. A., Zhinkina N. A., Efimov A. N. et al. (2006) Feulgen-positive staining of the cell-nuclei in fossilized leaf and fruit tissues of the Lower Eocene Myrtaceae // *Botan. J. Linnean Soc.* V. 150. P. 315–321.
- Pearson P. N., Ditchfield P. W., Singano J. et al. (2001) Warm tropical sea surface temperatures in the Late Cretaceous and Eocene epochs // *Nature*. V. 413. № 6855. P. 481–487.
- Parrish J. T., Curtis R. L. (1982) Atmospheric circulation, upwelling, and organic-rich rocks in the Mesozoic and Cenozoic eras // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* V. 40. P. 31–66.
- Prasad B., Pundeer B. S. (2002) Palynological events and zones in Cretaceous-Tertiary boundary sediments of Krishna-Godavari and Cauvery basins, India // *Palaeontographica. Abt. B. Bd. 262. Lfg. 1–4. S.* 39–70.
- Raup D. M. (1979) Size of the Permo-Triassic bottleneck and its evolutionary implications // *Science*. V. 206. P. 217–218.
- Saxena R. K., Sarkar S. (1983) Reworked dinoflagellate cysts from the Siwalik group of Chandigarh and Himachal Pradesh // *Geophytology*. V. 13. № 2. P. 202–213.
- Schouten S., Hopmans E. C., Schefuss E., Sinninghe D. (2002) Distributinal variations in marine crenarchaeotal membrane lipids – a new tool for reconstructing ancient sea water temperatures? // *Earth and Planetary Sci. Letters*. 204. P. 265–274.
- Scotese Ch. R. (2002) Paleomap project / <http://www.scotese.com/>
- Sluijs A. (2006) Global Change during the Paleocene-Eocene thermal maximum. Utrecht Univ. LPP Foundation. 227 p.
- Spicer R. A. (1989) Plants at the Cretaceous-Tertiary boundary // *Philosophical Trans. Roy. Soc. London*. V. B 325. P. 291–305.
- Spicer R. A., Davies K. S., Herman A. B. (1994) Circum-Arctic plant fossils and the Cretaceous-Tertiary transition // *Cenozoic plants and climates of the Arctic / (Eds.) M. C. Boulter, H. C. Fisher. Berlin; Heidelberg; Springer-Verlag.* P. 161–174.
- Upchurch G. R., Jr, Lomax B. H., Beerling D. J. (2007) Paleobotanical evidence for climatic change across the Cretaceous-Tertiary boundary, North America: twenty years after Wolfe and Upchurch // *Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg*. V. 258. P. 57–74.
- Voight E. (1981) Critical remarks on the discussion concerning the Cretaceous-Tertiary boundary // *Newsl. Stratigr.* V. 10. № 2. P. 92–114.
- Wilf P., Johnson K. R. (2004) Land plant extinction at the end of the Cretaceous: a quantitative analysis of the North Dakota megafossil record // *Paleobiology*. V. 30. № 3. P. 347–368.
- Williams G. L., Brinkhuis H., Pearson M. A., Fensome R. A., Weegink J. W. (2004) Southern Ocean and global dinoflagellate cysts events compared; index events for the Late Cretaceous-Neogene // *Proceedings Ocean Drilling Program, Scientific Results / (Eds.) N. F. Exon, J. P. Kennet, and M. J. Mallore. Available from World Wide Web: www.pdp.tamu.edu/publications/189 SR/107/107.htm. College Station, Texas.* P. 1–98.
- Wolfe J. A., Upchurch G. R. (1986) Vegetation, climatic, and floral changes across the Cretaceous/Tertiary boundary // *Nature*. V. 324. P. 148–152.
- Wolfe J. A., Upchurch G. R. (1987) Leaf assemblages across the Cretaceous-Tertiary boundary in the Raton basin, New Mexico and Colorado // *Proc. Natl. Acad. Sci.* V. 84. P. 5096–5100.

ПАЛЕОЭКОЛОГИЯ И ТАФНОМИЯ ЛАХАНДИНСКОЙ МИКРОБИОТЫ ВЕРХНЕГО РИФЕЯ СИБИРИ

В. Н. Подковыров

*Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург
vpodk@mail.ru*

Литолого-геохимическое изучение глинистых отложений лахандинской серии Учуро-Майского региона Юго-Восточной Сибири, вмещающих лахандинскую микробиоту (Lagerstätte возрастом 1025–1015 млн лет) показывает, что исключительное разнообразие ассоциаций микрофоссилий и их великолепная сохранность обусловлены как первичными благоприятными палеоэкологическими и тафономическими обстановками формирования, так и несущественным воздействием эпигенетических процессов. Радиация лахандинских микроорганизмов проходила в теплых, хорошо аэрируемых обстановках мелководного эпиконтинентального бассейна, богатого нутриентами, поступавшими с тонкодисперсным глинистым материалом из континентальных кор химического выветривания и примеси вулканического пеплового материала. Высокодисперсный смектит-иллит-каолининовый материал лахандинских осадков являлся эффективным сорбентом и обеспечивал высокую сохранность органических остатков, первичные тафономические преобразования которых происходили в дисаэробной среде при дефиците соединений серы. Последующая длительная (около 1 млрд лет) стабилизация тектонического режима на территории юго-восточной окраины Сибирской платформы обеспечила сохранность первичной ассоциации микрофоссилий в условиях отсутствия существенных минеральных и структурных преобразований пород и органического вещества осадков. Модель формирования лахандинского местонахождения является универсальной для поиска рифейских Lagerstätten с ассоциациями микрофоссилий начальных этапов эвкаритизации биосферы Земли.

В изучении эволюции органического мира докембрия важная роль отводится местонахождениям микробиот исключительной сохранности (Lagerstätten). Процессы, ответственные за образование подобных местонахождений, разнообразны, но носят закономерный характер, что и позволяет выделять определенные «типы» фоссилизации древних микробиот исключительной сохранности (Федонкин, 2006; Butterfield, 1995, 2003; Javaux et al., 2004; Xiao, Knoll, 1999). Одним из примеров местонахождений позднерифейских микробиот великолепной сохранности в Сибири является лахандинское, отличающееся большим разнообразием микрофоссилий (Герман, 1979, 1990; см. статью Т. Н. Герман в этом сборнике). Проведенное литологическое, минералого-геохимическое и изотопно-геохимическое изучение глинистых отложений лахандинской серии позволило выявить некоторые особенности палеоэкологии и тафономии лахандинской микробиоты и определить причины исключительной сохранности сообщества микрофоссилий на протяжении миллиарда лет.

В работе использованы аналитические данные по валовому химическому составу аргиллитов лахандинской серии (Подковыров и др., 2002; Cullers, Pod-

kovyrov, 2000) и вновь полученные данные по содержанию элементов-примесей в породах, включая 14 редкоземельных элементов, и ряда элементов, важных для оценки параметров среды осадконакопления (Cr, Ni, V, Co, Ga, Sr, Mo, Re, Ba), определенных методом ICP-MS в ИГГ УрО РАН (аналитик О. П. Лепихина). Минеральный состав в части образцов аргиллитов определен рентгеновским методом и микронзондовым анализом на ЭМ АВТ-55 Akashi со спектрометром Link (аналитик М. Д. Толкачев) в ИГГД РАН.

Стратиграфия и литология аргиллитов кумахинской подсветы

Лакандинская серия центральной части Майской впадины слагает в среднем течении р. Май фациально изменчивую терригенно-карбонатную толщу, расчленяющуюся на нерюенскую и игниканскую свиты (Семихатов, Серебряков, 1983). Нижняя, нерюенская свита Майской впадины (Комар и др., 1970; Подковыров, Маслов, 2006) представлена существенно аргиллитовыми кумахинской и нельканской подсветами, разделенными карбонатной мильконской

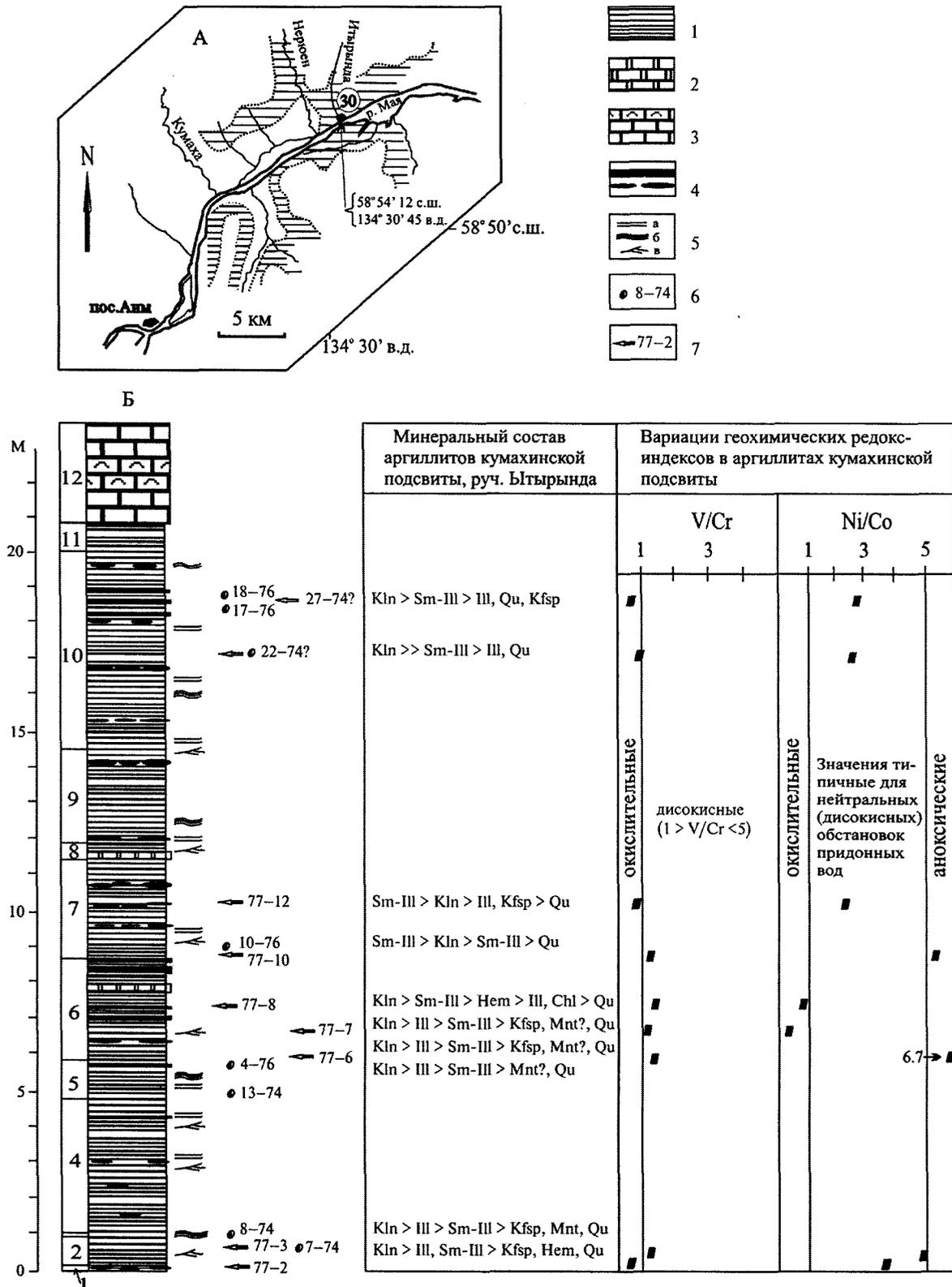


Рис. 1. А – схема расположения изученного разреза кумахинской подсвиты нерюенской свиты лахандинской серии (обн. 30, р. Мая); Б – стратиграфическая колонка верхней части разреза кумахинской подсвиты, положение в разрезе изученных образцов пород, минеральный состав и вариации величин редокс индексов в аргиллитах.

Условные знаки: 1 – аргиллиты и алевритистые аргиллиты; 2 – доломиты, в том числе железистые; 3 – известняки, в том числе строматолитовые; 4 – прослои, линзы и конкреции сидерита; 5 – слоистость: а – горизонтальная, б – волнистая, в – косая; 6 – образцы с изученным составом микрофоссилий; 7 – геохимические образцы и их номера.

Минералы: Kln – каолинит, Ill – иллит, Sm – смектит; Kfsp – калиевый полевой шпат; Mnt – монтмориллонит; Qu – кварц

Таблица 1

Химический состав и некоторые геохимические параметры аргиллитов кумахинской подсвиты нерюенской свиты лахандинской серии (р. Мая)

Номера образцов	77-2	77-3	77-6	77-7	77-8	77-10	77-12	22	27
SiO ₂	54,4	57,9	54,9	41,2	44,3	57,0	60,8	55,9	58,3
TiO ₂	1,36	1,50	1,89	1,34	1,50	1,74	1,46	1,86	1,50
Al ₂ O ₃	23,1	26,0	26,3	20,6	22,2	25,6	22,3	27,8	25,8
Fe ₂ O ₃	7,09	1,95	1,97	22,94	19,20	1,89	1,67		
FeO*	0,60	0,78	0,36	0,26	0,18	0,32	0,48	1,95**	2,85**
MnO	0,02	0,02	0,02	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02
MgO	1,24	0,89	0,55	0,41	0,42	0,47	0,92	0,39	0,78
CaO	0,14	0,14	0,28	0,28	0,41	0,41	0,28	0,01	0,17
Na ₂ O	0,08	0,08	0,55	0,09	0,08	0,08	0,10	0,03	0,09
K ₂ O	4,03	4,08	2,69	2,00	2,01	2,21	4,67	2,95	3,97
P ₂ O ₅	0,08	0,06	0,03	0,04	0,02	0,04	0,07	0,06	0,06
ППП	7,28	5,70	10,70	10,40	10,30	9,36	7,19	8,70	5,68
Сумма	99,42	99,10	100,24	99,60	100,64	99,14	99,95	99,66	99,22
Sr	113	144	83	45	47	91	123	79	173
B	135	152	132	110	125	160	145	131	189
Ga	39,4	43,7	44,4	31	33,8	43,1	32,3	49,1	38,3
Ba	291	370	207	144	161	225	324	319	249
Zr	250	308	409	236	260	388	306	390	276
V	123	182	217	142	162	202	143	228	150
Co	9,5	8,1	3,6	25,9	21,1	5,2	13,4	13,5	9,6
Ni	35	40	24	4	17	29	32	34,5	36,6
Th	18,5	20,4	21,1	21,4	16,2	21,9	22,3	21,6	22,5
Hf	6,9	8,5	10,1	6,8	6,4	9,9	7,5	11,1	8,0
Cr	132	149	175	137	126	167	154	229	218
Mo	0,82	0,89	1,09	< 1,00	< 1,00	1,03	< 1,00	0,75	0,22
Re	0,013	0,012	0,007	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,011	0,009
СИА	0,83	0,84	0,86	0,88	0,88	0,89	0,8	0,87	0,84
Eu/Eu*	0,58	0,56	0,56	0,58	0,56	0,55	0,56	0,56	0,55
Ba/Sr	2,6	2,6	2,5	3,2	3,4	2,5	2,6	4,0	1,4
B/Ga	3,4	3,5	3,0	3,5	3,7	3,7	4,5	2,7	4,9
V/Cr	0,93	1,22	1,24	1,03	1,28	1,21	0,93	0,99	0,69
V/(V+Ni)	0,78	0,82	0,90	0,97	0,91	0,87	0,82	0,87	0,81
Ni/Co	3,7	4,9	6,7	0,2	0,8	5,6	2,4	2,6	3,8
Re/Mo	0,016	0,013	0,007					0,044	0,015

Примечание: ** – суммарное содержание железа в виде FeO

(Нужнов, 1967; Семихатов, Серебряков, 1983). В основании кумахинской подсвиты (мощность 45–50 м) прослеживается древняя кора выветривания на закарстованных доломитах ципандинской свиты, сложенная каолинит-железистыми породами и продуктами их переотложения (каолинит, гидрослюда и гетит – с примесью шамозита и кварца), мощностью до 10–15 м (Литоология..., 1980; Складов, 1981). Изученное типовое местонахождение лахандинской биоты,

впервые обнаруженной Б. В. Тимофеевым и Т. Н. Герман (Тимофеев и др., 1976; Герман, 1979, 1990), приурочено к верхней, пестроцветной части кумахинской подсвиты в разрезе мощностью до 24 м у устья руч. Итырында и ниже по левому берегу р. Мая (рис. 1).

Здесь нижняя часть разреза верхнекумахинской подсвиты (слои 1–4, рис. 1) сложена серыми, черными, голубовато-серыми аргиллитами с прослоями и конкрециями сидерита. Слоистость пород тонкая

горизонтальная, волнистая или косая в сериях до первых сантиметров, границы тонких слоев нечеткие, со следами взмучивания и реде локального перебива осадка. На слоевых поверхностях присутствуют знаки мелкой волной указывающие на умеренно динамичные обстановки придонных течений верхней литорали и литорали в зоне слабого воздействия штормовых волн.

В слоях 1 и 4 преобладают аргиллиты буровато-серой (обр. 77–2, рис. 1) и серой окраски с прослоями голубовато-серых аргиллитов и конкрециями гематитизированного сидерита; микрофоссилии в них не обнаружены или представлены (по данным Т. Н. Герман) мелкодисперсным рассеянным органическим детритом и пленками. В слоях 2 и 3 преобладают темно-серые (обр. 7–74, 8–74, 77–3, рис. 1) и черные алевритистые аргиллиты. Органические остатки слоев 2 (обр. 7–74) и 3 (обр. 8–74, рис. 1) представлены многочисленными микрофоссилиями, но относительно небольшого видового разнообразия (Герман, 1990).

Верхняя часть разреза кумахинской подсвиты (рис. 1, слои 5–11) сложена пестроцветными аргиллитами с неравномерно распределенными прослоями и конкрециями бурого гематитизированного сидерита. Присутствуют аргиллиты темно-серой (обр. 13–74, 22–74, 27–74, 17–76, рис. 1), серовато- и голубовато-черной (обр. 4–76, 18–76, 77–6, 77–10), зеленовато-серой (обр. 10–76) и вишнево-красной (обр. 77–7, 77–8) окраски. Цвет пород определяется содержанием в породах железа и степенью его окисления – при низких содержаниях валового железа (< 2–2,5 %, обр. 77–3, 77–6, 77–10, 77–12, табл. 1) аргиллиты окрашены в темно-серые и черные цвета в зависимости от примеси углеродистого вещества, тогда как при высоком содержании железа, присутствующем преимущественно в окисной форме (гематит, гетит), окраска пород становится красновато-бурой и темно-бурой (обр. 77–7, 77–8, табл. 2). По данным Т. Н. Герман, наиболее богатый и разнообразный комплекс микрофоссилий лахандинской биоты приурочен к темно-серым (обр. 17–76, слой 10, рис. 1), голубовато-черным (обр. 22–74 из слоя 10, рис. 1) и черным (обр. 4–76, слой 5, обр. 18–76, слой 10) аргиллитам слоев 5–11 верхов кумахинской подсвиты неруенской свиты.

Микрофоссилии практически не установлены в зелено-серых (обр. 10–76) и красновато-бурых аргиллитах. Органическое вещество и ассоциирующие с ними микрофоссилии распределены в кумахинских аргиллитах неравномерно. Основная масса органического вещества присутствует на поверхностях раздела микрослоев, где сосредоточены и более крупные микрофоссилии (размером до 300–1000 микрон и более), но заметная часть органических остатков присутствует в интерстициях и дефектах микрокристаллической основной массы аргиллитов, образуя пятнистые обособления размером от первых до 15–20 микрон.

Значения параметров для дискриминации редокс режимов придонных вод

	Окисный	Дисокисный	Аноксический
V/Cr	< 1	1–5	> 5
Ni/Co	< 5	5–7	> 7
V/(V + Ni)	< 0,7	0,7–0,9	> 0,9
Re/Mo	> 0,015	0,015–0,008	< 0,008

Минеральный состав кумахинских аргиллитов

Минеральный состав аргиллитов кумахинской подсвиты нельканской свиты, по данным рентгеновского и микрозондового анализа фазового состава, достаточно сильно варьирует даже в пределах слоя. Среди глинистых минералов аргиллитов преобладает (45–80 %) несовершенный каолинит (с 20–30 % фазы смектита-иллита, ан. P12–P19, табл. 2), в меньшей степени встречаются чистый каолинит (обр. 27–74, обр. P6, табл. 2), иллиты различных модификаций (обр. 27–74, ан. P3, табл. 2), корродированные и частично каолинизированные зерна обломочного калиевого полевого шпата (обр. 22–74, ан. P2, P16; обр. 27–74, ан. P4, табл. 2), обломочного мусковита (обр. 27–74, ан. P2, табл. 2) и хлоритизированного биотита (обр. 27–74, ан. P5, табл. 2) и смешанослойные гидрослюда – монтмориллонит (с 10–12 % разбухающей фазы). В черных аргиллитах с повышенным содержанием органических пленок и сульфидной серы встречается вкрапленность и микроконкреции пирита (обр. 77–6, табл. 1, рис. 1), но для большинства фоссилийносных кумахинских аргиллитов пирит не характерен или присутствует в виде локальных микроагрегатов в обособлениях или на пленках органического вещества. В слое 3 и в верхней части разреза кумахинской подсвиты в прослоях голубовато-серых аргиллитов наблюдаются рассеянные микроконкреции цеолитов, что вместе с присутствием смешанослойных минералов указывает, по мнению А. В. Ивановской (уст. сооб.), на примесь вулканогенного материала. В аргиллитах с повышенным содержанием железа (более 5–7 %), лишенных органических остатков, характерным порообразующим минералом становится гематит, в отдельных образцах присутствует глиноземистый хлорит.

Тонкодисперсные глинистые минералы неруенских аргиллитов, заимствованы большей частью из пред- и раннелахандинских кор глубокого химического выветривания (Литология..., 1980; Складов, 1981), формировавшихся, судя по значениям индекса CIA, варьирующим от 78 до 90, в условиях существенно теплого климата гумидного типа (Подковыров, Маслов, 2006; Cullers, Podkovyrov, 2000), хотя нельзя исключать и частично вулканогенное происхождение глинистого вещества кумахинских аргиллитов (Подко-

Таблица 2

Химический состав минералов аргиллитов кумахинской подсвиты
нерюенской свиты лахандинской серии, р. Мая

Элементы	Образец 22						Образец 27				
	Кпш	Кпш	Смектит-каолинит				Кпш	Каол	Мск	Иллит	Гби
	P2	P16	P12	P15	P18	P19	P4	P6	P2	P3	P5
SiO ₂	64,37	63,3	49,45	50,1	48,7	48,67	63,32	49,76	52,61	51,59	36,64
TiO ₂	0,01	0,17	3,53	2,05	1,8	1,82	0,24	0,75	0,51	1,19	1,55
Al ₂ O ₃	18,31	18,55	34,14	33,45	32,4	28,97	20,73	38,64	31,35	32,98	18,15
FeO	0,07	0	1,54	1,6	1,07	3,06	0,45	0,45	2,61	2,34	22,04
MnO	0,00	0,1	0,02	0	0	0,08	0,03	0	0,03	0,10	0,24
MgO	0	0,05	0,84	0,73	0,43	1,51	0,14	0,05	1,87	1,60	6,3
CaO	0	0	0,15	0,02	0,07	0,60	0	0,05	0	0,00	0
Na ₂ O	0,05	0,48	0,11	0,13	0,02	0,07	0,44	0	0,09	0,12	0,41
K ₂ O	16,19	16,04	3,13	3,34	2,66	3,83	14,22	0,13	8,87	6,36	6,24
S	н/о	н/о	0	0,08	н/о	0,86	0,08	0	0	0	0,11
Cl	н/о	н/о	0,06	0,07	н/о	0,25	0	0,07	0	0,08	0
BaO	н/о	0,54	н/о	н/о	0,19	н/о	0,31	0	н/о	н/о	0
Сумма	99,00	99,23	92,97	91,57	87,3	89,72	99,96	89,9	98,04	96,36	91,68

Обозначения: Кпш – калиевый полевой шпат; Мск – мусковит; Каол – каолинит; Гби – гидробиотит

выров и др., 2002). Присутствие продуктов замещения вулканического материала по аналогии с профилями выветривания современных вулканитов (Egl et al., 2008) более вероятно для аргиллитов сложных преимущественно агрегатом неупорядоченных смектит- каолинитовых частиц (обр. 22–74, табл. 2), тогда как в ассоциирующих с ними литогенных аргиллитах преобладает смесь каолинита со смешаннослойным смектит-иллитом и обломочными минералами заимствованными из кор выветривания – калиевым полевым шпатом, мусковитом и гидратированным биотитом (обр. 27–74, табл. 2).

Геохимические параметры среды седиментации

Для оценки окислительно-восстановительного режима придонных вод кумахинского бассейна седиментации нами использован ряд предложенных ранее геохимических индексов, в том числе отношений V/Cr, Ni/Co, V/(V+Ni), Re/Mo (Гаврилов и др., 2002; Lewan, 1984; Hatch, Leventhal, 1992; Calvert, Pedersen, 1993; Johnes, Manning, 1994; Hoffman et al., 1998; Powell et al., 2003). Полученные для лахандинских фоссиленосных глин вариации величин отношений V/Cr (0,69–1,28) и Ni/Co (0,2–6,7, табл. 1, рис. 1), показывают, что в среде седиментации кумахинского бассейна преобладали дисокисные обстановки, с чем согласуются и значения индекса V/(V + Ni) (0,78–0,90, табл. 1). Аргиллиты с наиболее богатыми ассоциациями микрофоссилий кумахинской подсвиты (обр. 22, 27,

табл. 1) имеют низкие значения отношения V/Cr (< 1, табл. 1, рис. 1), характерные для переходных от дисокисных обстановок к нормально окисным, что свидетельствует о возможном присутствии следов свободного кислорода в водной среде глинистых осадков. В то же время на возможность возникновения и бескислородных (аноксических) обстановок указывают повышенные значения отношения Ni/Co в обр. 77–6 и 77–10 (табл. 1, рис. 1), также как низкое значение отношения Re/Mo в обр. 77–6 (0,007, табл. 1) и повышенные величины отношения V/(V + Ni) в этих двух образцах (0,90 и 0,97 соответственно, табл. 1), попадающие в область восстановительных обстановок. Это предположение подтверждается для аргиллита обр. 77–6 присутствием рассеянной вкрапленности мелкокристаллического пирита и содержанием сульфидной серы в породе достигающим 0,52 %, при концентрациях серы в других кумахинских аргиллитах, не превышающих сотых долей процента. Для образца 77–7 (как и аргиллита обр. 77–8) характерно высокое содержание окисного железа и ассоциирующего с ним Co (соответственно, 25,9 и 21,1 мкг/г, табл. 1), при пониженном содержании Ni в породах (4 и 17 мкг/г, табл. 1), что заставляет относиться к полученным противоречивым оценкам редокс-обстановок для обр. 77–7 и 77–8 достаточно осторожно и не принимать их во внимание. В целом геохимические параметры указывают на преобладание переходных от окисных к дисокисным обстановкам в бассейне седиментации кумахинского времени для большинства образцов фоссиленосных аргиллитов и на сокра-

шение разнообразия микрофоссилий в аргиллитах формировавшихся под воздействием существенно дисокисных или анокисческих обстановок.

Вариации отношений Ba/Sr и B/Ga в кумахинских аргиллитах (табл. 1), как и преобладание каолинита в породах, свидетельствуют о преобладании опресненных или переходных к нормальным по солености, обстановкам в морском лахандинском бассейне, хотя этот вывод требует дальнейшего подтверждения на более обширном материале.

Обсуждение результатов

Проведенное изучение палеоэкологических обстановок и тафономии микробиот аргиллитов кумахинской подсвиты нерюенской свиты лахандинской серии в разрезе ниже устья руч. Ытырында (р. Мая), показало, что главными факторами формирования уникальной по своему разнообразию лахандинской микробиоты для данного местонахождения (Lagerstätten), в последовательности событий были: а) первичная высокая биопродуктивность, обусловленная поступлением в мелководный морской бассейн (проксимальные отложения верхней литорали и литорали) тонкодисперсного глинистого материала (каолинит, смектит-иллит, смешанно слоистые смектит-монтмориллонит) кор химического выветривания, обогащенного нутриентами и биофильными элементами (P, V и так далее), и примеси вулканогенного материала; б) быстрое захоронение ОВ, сорбированного на глинистых частицах, в обстановках умеренного и низкого содержания кислорода в среде осадконакопления (дисокисные обстановки) с пониженным содержанием в осадках сульфат-редуцирующих агентов; в) незначительное влияние эпигенетических процессов, включая флюидную или тектоническую перекристаллизацию минеральных фаз, выразившееся в «замораживании» первичных парагенезисов минералов и ассоциирующих с ними остатков микроорганизмов на протяжении миллиарда лет.

Основными концентраторами биоты в лахандинских сланцах являются низкожелезистые (суммарное железо не более 2,5–3,0 %, Fe^{2+}/Fe^{3+} в пределах от 0,2 до 0,35), иллит-смектит-каолинитовые аргиллиты темно-серой и серовато-черной окраски. Глинистые частицы, обладавшие огромной удельной поверхностью и в силу этого способные эффективно сорбировать частицы отмиравшего органического вещества (Kennedy et al., 2002) из водной среды бассейна являлись активным агентом постмортального захоронения лахандинской микробиоты. Высокие скорости накопления в мелководном лахандинском бассейне тонкодисперсных глинистых отложений способствовали быстрому завершению тафономических процессов и стабилизации ОВ пород. Малая проницаемость глинистых отложений и близкие к нейтральным условия среды в осадках препятствовали

циркуляции флюидов и существенному вторичному изменению микрофоссилий.

Рассматривая предложенные модели формирования докембрийских и раннепалеозойских Lagerstätten (Beÿc, 1988; Beÿc, Петров, 1994; Beÿc, Петров, Воробьева, 2002; Butterfield, 1995, 2003; Knoll, 1992; Petrovich R., 2001; Javaux E. J. et al., 2001, 2004), следует отметить, что большинство их затрагивает или совокупность палеофациальных обстановок, ответственных за формирование конкретных микробиот, или же в основном касается способов консервации биот исключительной сохранности (раннего окремнения – Битер Спринг (Schopf, 1968), фосфатизации – Доушанто (Xiao, Knoll, 1999), поверхностного или объемного замещения силикатами или сульфидами железа (Petrovic, 2001)), в той или иной степени подвергшихся уже вторичным изменениям и не сохранившим в полном объеме сведения о первичном таксономическом разнообразии биот. Влияние благоприятных («оптимальных» по (Beÿc, Петров, 1994)) палеоэкологических обстановок для возникновения и быстрой радиации биоты в лахандинском палеобассейне существенно – в кумахинских отложениях разнообразие органикоостенных микрофоссилий максимально в темноцветных аргиллитах проксимальных фаций верхней литорали и литорали. Однако это является лишь общей предпосылкой возникновения исключительной по разнообразию микробиоты. Важнейшее значение для возникновения лахандинского Lagerstätten имело «оптимальное» сочетание благоприятных палеоэкологических и тафономических процессов и практическое отсутствие вторичных изменений как минерального состава пород, так и сорбированного на глинистых минералах сообщества микрофоссилий, близкого, по-видимому, к их первичному таксономическому разнообразию. Судя по неупорядоченному и неравновесному фазовому составу минералов аргиллитов, светло-коричневым и коричневым окраскам микрофоссилий, сохранению приуроченности органических остатков к интерстициям и дефектам минералов (обособления размером до десятков микрон, за исключением крупных микрофоссилий размером до 300–500 и более микрон, тяготеющих к поверхностям раздела тонкой слойчатости), температурное воздействие на кумахинские отложения на протяжении миллиарда лет не превышало 80–100 °С.

Отсутствие существенных вторичных преобразований и приуроченность микробиоты к темноцветным глинистым отложениям морского мелководья сближает лахандинское местонахождение с некоторыми другими ниже- и среднерифейскими Lagerstätten, такими как Бейдаджан в группе Руйан в Китае (Xiao et al., 1997; Yin et al., 2005) и Ропер в Австралии (Javaux et al., 2001, 2004), известными своим уникальным разнообразием и сохранностью микрофоссилий. Песчано-глинистые отложения группы Руйан формировались в переходных от лагунных

к бассейновым обстановкам, но наиболее представительная ассоциация микрофоссилий связана с практически нематаморфизованными прослоями аргиллитов формации Бейдаджан, накопившихся в мелководных обстановках верхней литорали и береговых течений (Yin et al., 2005). В отложениях группы Ропер, где температуры вторичных изменений пород по данным изучения нефтяных включений не превышали 60–80 °С (Dutkiewicz et al., 2003), максимальная концентрация и таксономическое разнообразие микрофоссилий наблюдается в существенно иллитовых аргиллитах мелководных эстуариено-дельтовых отложений; в более глубоководных фациях и количество, и разнообразие микрофоссилий убывает (Javaux et al., 2001, 2004). Возможно, как предполагают Э. Жаво и соавторы (Javaux et al., 2001), приуроченность богатых ниже- и среднерифейских микробиот к мелководным морским отложениям была связана с недостатком нутриентов, поступающих в основном с глинистым материалом континентального сноса (Martin, 1996; Martin et al., 2008)). В то же время для сопоставимой с перечисленными по представительности биляхской биоты раннего рифея Сибири максимальное разнообразие органикостенных микрофоссилий наблюдается в темноцветных аргиллитах фаций нижней литорали и открытого шельфа (Сергеев и др., 2007), что согласуется с моделями фациальной приуроченности органикостенных микробиот для многих сибирских местонахождений рифея и венда (Вейс, Петров, 1994; Вейс и др., 2002).

Известно, что интенсивное поступление тонкодисперсного глинистого материала, чаще всего связанное с размывом континентальных кор выветривания, является предпосылкой быстрой радиации биот в бассейнах седиментации (Martin, 1996; Falkowski et al., 2004). Распределение же микрофоссилий на профиле седиментации всегда будет зависеть от целого ряда факторов (Сергеев и др., 2007), где определяющим будет оптимальное сочетание темпов поступления глинистого материала, динамических и палеоэкологических обстановок седиментации, быстроты и завершенности тафономических процессов и, как показывает практика, приуроченностью фоссилиеносных отложений к стабильным платформенным структурам, не испытавшим в дальнейшем на протяжении позднего протерозоя и фанерозоя интенсивных структурных и термических воздействий.

Ляхандинской микробиота, уникальная по сохранности и таксономическому разнообразию, включает еще множество не идентифицированных остатков. Так, в составе ляхандинской биоты, среди богатой альгофлоры, Т. Н. Герман идентифицированы остатки зеленых сифональных водорослей, особенности строения и общая организация которых позволяют отнести их к трем большим группам, рассматриваемым в ранге современных порядков Siphonales, Siphonocladales и Dasycladales (см статью Т. Н. Герман в данном сборнике). Новые находки свидетельствуют

о значительно более древнем, чем считалось ранее, уровне массового появления и диверсификации зеленых водорослей (Heckman et al., 2001; Lewis, McCourt, 2004; Porter, 2006), превышающем 1 млрд лет.

Заключение

Проведенное литолого-геохимическое изучение фоссилиеносных отложений ляхандинского местонахождения органикостенных микрофоссилий показывает, что максимальное разнообразие и наилучшая сохранность микробиот наблюдается в тонкодисперсных глинистых отложениях начальных стадий развития эпиконтинентального морского бассейна. Массовое поступление нутриентов с глинистым материалом из континентальных кор химического выветривания и примеси вулканического пеплового материала способствовало быстрой радиации биоты в бассейне седиментации. Тонкодисперсный смектит-иллит-каолинитовый материал ляхандинских осадков являлся эффективным сорбентом и обеспечивал высокую сохранность органических остатков, тафономические изменения которых протекали в условиях, близких к закрытым системам, при умеренном и низком содержании кислорода в среде осадконакопления (диокисные фации), но при отсутствии выраженной сульфатредукции. Последующая длительная (около 1 млрд лет) стабилизация тектонического режима на территории юго-восточной окраины Сибирской платформы обеспечила сохранность первичной ассоциации микрофоссилий в условиях отсутствия существенных минеральных и структурных преобразований пород и органического вещества осадков

Полученные ранее и в ходе проведенных исследований по Программе 18 для ляхандинского Lagerstätten палеонтологические данные (Герман, 1979, 1990; Герман, Подковыров, 2002, 2006; Тимофеев, Герман, 1979; Woods et al., 1998; Hermann, Podkovyrov, 2007) согласуются с представлениями о достаточно ранней, но неполной, эукаритизации биосферы в диапазоне возрастов 1,5–1,0 млрд лет (Федонкин, 2003, 2006; Schopf, 1992; Heckman et al., 2001; Hedges et al., 2004; Javaux et al., 2001; Javaux, Marshall., 2006; Knoll, 2003; Huntley et al., 2006) и ее медленной, стагнированной эволюции в среднем и, частично, позднем рифее (Butterfield, 2003; Fedonkin, 2003; Porter, 2006), контролировавшейся свойствами стабильной прокариотной биосферы, где любые существенные новации могли быть лишь аддитивными (Zavarzin, 2006).

Литература

- Вейс А. Ф. (1988) Микрофоссилии рифея и венда Учуро-Майского и Туруханского районов Сибири // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1988. № 5. С. 47–67.

- Вейс А. Ф., Петров П. Ю. (1994) Главные особенности фациально-экологического распределения микрофоссилий в рифейских бассейнах Сибири // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 1994. Т. 2. № 5. С. 44–64.
- Вейс А. Ф., Петров П. Ю., Воробьева Н. Г. (2002) Возрастные преобразования фациально-экологической структуры докембрийских биот и стратиграфия рифея // Геология и геофизика. Т. 39. № 1. С. 85–96.
- Герман Т. Н. (1979) Находки грибов в рифее // Палеонтология докембрия и раннего кембрия. Л.: Наука, 1979. С. 129–136.
- Герман Т. Н. (1990) Органический мир миллиард лет тому назад. Л.: Наука, 1990. 50 с.
- Герман Т. Н., Подковыров В. Н. (2002) О находках рифейских диморфных организмов // Палеонтол. журн. 2002. № 3. С. 3–10.
- Герман Т. Н., Подковыров В. Н. (2006) О грибах в позднем рифее // Палеонтол. журн. 2006. № 2. С. 89–95.
- Гаврилов Ю. О., Щепетова Е. В., Барабошкин Е. Ю., Щербинина Е. А. (2002) Аноксический раннемеловой бассейн Русской плиты: седиментология и геохимия // Литология и полез. ископаемые. 2002. № 4. С. 359–380.
- Комар Вл. А., Семихатов М. А., Серебряков С. Н., Воронов Б. Г. (1970) Новые данные по стратиграфии и истории развития рифея юго-восточной Сибири и Северо-Востока СССР // Сов. геология. 1970. № 3. С. 37–53.
- Литология и нефтегазоносность юго-востока Сибирской платформы (верхний докембрий). М.: Наука, 1980. 132 с.
- Нужнов С. В. (1967) Рифейские отложения юго-востока Сибирской платформы. М.: Наука, 1967. 175 с.
- Подковыров В. Н., Ковач В. П., Котова Л. Н. (2002) Глинистые отложения Сибирского гипостратотипа рифея и венда: химический состав, Sm-Nd систематика источников и этапы формирования // Литология и полез. ископаемые. 2002. № 4. С. 33–55.
- Подковыров В. Н., Маслов А. В. (2006) Литохимия аргиллитов нуруенской свиты гипостратотипа рифея (Учуро-Майский район) // Литохимия в действии. Материалы II всерос. школы по литохимии. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 76–78.
- Семихатов М. А., Серебряков С. Н. (1983) Сибирский гипостратотип рифея. М.: Наука, 1983. 224 с.
- Сергеев В. Н., Воробьева Н. Г., Петров П. Ю. (2007) Новые местонахождения рифейских микробиот в билляхской серии северного Прианабарья (бассейн р. Фомич). К вопросу о биоистратиграфии рифея Сибирской платформы // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2007. Т. 15. № 1. С. 3–14.
- Скляр Р. Я. (1981) Палеогеография позднего докембрия юго-восточной части Сибирской платформы в куманьинское время // Геология и металлогения докембрия Дальнего Востока. Л.: Наука, 1981. С. 77–84.
- Тимофеев Б. В., Герман Т. Н., Михайлова Н. С. (1976) Микрофитофоссилии докембрия, кембрия и ордовика. Л.: Наука, 1976. 106 с.
- Тимофеев Б. В., Герман Т. Н. (1979) Докембрийская микробиота лахандинской свиты // Палеонтология докембрия и раннего кембрия. Л.: Наука, 1979. С. 137–147.
- Федонкин М. А. (2003) Сужение геохимического базиса жизни и эвкарриотизация биосферы: причинная связь. Палеонтологический журнал. 2003. № 6. С. 33–40.
- Федонкин М. А. (2006) Две летописи жизни: опыт сопоставления (палеобиология и геномика о ранних этапах эволюции биосферы) // Проблемы геологии и минералогии. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 331–350.
- Butterfield N. J. (2000) *Bangiomorpha pubescens* n. gen., n. sp.: implications for the evolution of sex, multicellularity and the Mesoproterozoic–Neoproterozoic radiation of eukaryotes // *Paleobiology*. 2000. V. 26. P. 386–404.
- Butterfield N. J. (2003) Exceptional fossil preservation and the Cambrian explosion // *Integrative and Comparative Biology*. 2003. V. 43. P. 166–177.
- Calvert S. E., Pedersen T. F. (1993) Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geologic record // *Mar. Geol.* 1993. V. 113. P. 67–88.
- Cullers R. L., Podkovyrov V. N. (2000) Geochemistry of Mesoproterozoic Lakhanda shales in southeastern Yakutia, Russia: implication for mineralogical, provenance control and recycling // *Precambrian Res.*, 2000. V. 104. № 1. P. 77–93.
- Dutkiewicz A., Volk H., Ridley J., George S. (2003) Biomarkers, brines and oil in the Mesoproterozoic, Roper Superbasin, Australia. *Geology*. 2003. V. 31. P. 981–984.
- Egli M., Nater M., Mirabella A., Raimondi S., Plotze M., Aliot L. (2008) Clay minerals, oxyhydroxide formation, element leaching and humus development in volcanic soils // *Geoderma*. 2008. V. 143. P. 101–114.
- Falkowski P. G., Katz M. E., Knoll A. H., Quigg A., Raven J. A. (2004) The evolution of modern eukaryotic phytoplankton // *Science*. 2004. V. 305. P. 354–360.
- Fedonkin M. A. (2003) The origin of the Metazoa in the light of the Proterozoic fossil record. *Paleontological Research*. V. 7. № 1. P. 9–41.
- Hatch J. R., Leventhal J. S. (1992) Relationship between Inferred Redox Potential of the Formation Conditions and Geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, USA // *Chem. Geol.* 1992. V. 99. P. 65–82.
- Huntley J. W., Xiao S., Kowalewski M. (2006) 1,3 Billion years of acritarch history: An empirical morphospace approach // *Precambrian Res.* 2006. V. 144. P. 52–68.
- Heckman D. S., Geiser D. M., Eidell E. R., Stauffer R. L., Kardos N. L., Hedges S. B. (2001) Molecular Evidence for the Early Colonization of Land by Fungi and Plants // *Science*. 2001. V. 293. № 5532. P. 1129–1133.
- Hedges S. B., Blair J. E., Venturi M. L., Shoe J. L. (2004) A molecular timescale of eukaryote evolution and the rise of complex multicellular life // *BMC Evol. Biol.* 2004. V. 4. № 2. P. 1–9.
- Hermann T. N., Podkovyrov V. N. (2007) Rugosoopsis: a new group of Upper Riphean animals // *Geol. Society London, Special Publications*. 2007. V. 286. P. 429–431.
- Hoffman D. L., Algeo T. J., Maynard J. B., Joachimski M. M., Hower J. C., Jaminski J. (1998) Regional and stratigraphic variation in bottom water anoxia in offshore core shales of Upper Pennsylvanian cyclothem from the eastern Midcontinent Shelf (Kansas), U.S.A. / In: Schieber J., Zimmerle W., Sethi P. S. (Eds.), *Shales and Mudstones: I. Basin Studies, Sedimentology and Paleontology*. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlag. 1998. P. 243–269.
- Javaux E. J., Knoll A. H., Walter M. R. (2001) Morphological and ecological complexity in early eukaryotic ecosystems // *Nature*. 2001. V. 412. P. 66–69.

- Javaux E. J., Knoll A., Walter M.* (2004) TEM evidence for eukaryotic diversity in mid-Proterozoic oceans // *Geobiology*. 2004. V. 2. P. 121–132.
- Javaux E. J., Marshal C. P.* (2006) A new approach in deciphering early protist paleobiology and evolution: Combined microscop and microchemistry of single Proterozoic acritarchs // *Review of Palaeobotany and Palynology*. 2006. V. 139. P. 1–15.
- Jones B., Manning D. A. C.* (1994) Comparison of geochemical Indices used for the interpretation of paleoredox conditions in ancient mudstones // *Chem. Geology*. 1994. V. 111. P. 111–129.
- Knoll A. H.* (1992) Vendian microfossils in metasedimentary cherts of the Scotia Group, Prins Karls Forland, Svalbard. *Palaeontology*. 1992. V. 35. P. 751–774.
- Knoll A. H.* (2003) The geological consequences of evolution // *Geobiology*. 2003. V. 1. № 1. P. 3–14.
- Lewan M. D.* (1984) Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oil // *Geochi. Cosmoch. Acta*. 1984. V. 48. P. 2231–2238.
- Lewis L. A., McCourt R. M.* (2004) Green algae and the origin of land plants. *American Journal of Botany*. 2004. V. 91. P. 1535–1556.
- Martin R. E.* (1996) Secular increase in nutrient levels through the Phanerozoic: implications for productivity, biomass, and diversity of the marine biosphere // *Palaios*. 1996. V. 11. P. 209–219.
- Martin R. E., Quigg A., Podkovyrov V.* (1998) Marine biodiversity in response to evolving phytoplankton stoichiometry // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2008. V. 258. P. 277–291.
- Petrovich R.* (2001) Mechanisms of fossilization of the soft-bodied and lightly armored faunas of the Burgess Shale and of some other classical localities. *Am. J. Science*. 2001. V. 301. P. 683–726.
- Porter S. M.* (2004) Early eukaryotic diversification. In: Lipps J., Waggoner B. (Eds.), *Neoproterozoic–Cambrian Biological Revolutions*. *Paleontological Society Papers*. V. 10. P. 35–50.
- Porter S. M.* (2006) The Proterozoic Fossil Record of Heterotrophic Eukaryotes. in *Neoproterozoic Geobiology and Paleobiology* (eds. Xiao S., Kaufman A. J.) Springer. P. 1–21.
- Powell W. G., Johnston P. A., Collom C. J.* (2003) Geochemical evidence for oxygenated bottom waters during deposition of fossiliferous strata of the Burgess shale formation // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2003. V. 201. P. 249–268.
- Schopf J. W.* (1968) Microflora of the Bitter Springs Formation, late Precambrian, central Australia // *J. Paleontology*. 1968. V. 42. P. 651–688.
- Schopf J. W.* (1992) Patterns of Proterozoic microfossil diversity: an initial tentative analysis / Schopf J. W., Klein C. (eds). *The Proterozoic biosphere: a multidisciplinary study*. Cambridge: Cambridge Univer. Press. P. 529–552.
- Woods K. N., Knoll A. H., German T. N.* (1998) Xanthophyte algae from the Mesoproterozoic/Neoproterozoic transition: confirmation and evolutionary implications // *Abst. with Programs. Geological Society of America*. 1998. V. 30. P. A232.
- Yin L., Yuan X., Meng F., Hu J.* (2005) Protists of the Upper Mesoproterozoic Ruyang Group in Shanxi Province, China // *Precambrian Research* 2005. V. 141. P. 49–66.
- Xiao S., Knoll A. H.* (1999) Fossil preservation in the Neoproterozoic Doushantuo phosphorite Lagerstätte, South China // *Lethaia*. 1999. V. 32. P. 219–240.
- Zavarzin G. A.* (2006) Microbial biosphere // *Paleontol. J.* 2006. V. 40. Suppl. 4. P. S425–S433.

НОВЫЕ МОРФОТИПЫ ИЗ ЛАХАНДИНСКОЙ МИКРОБИОТЫ ВЕРХНЕГО РИФЕЯ СИБИРИ

Т. Н. Герман

Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург
Lena@ER14812.spb.edu

В лахандинской микробиоте (возраст 1015–1025 млн лет) обнаружены микрофоссилии *Cyrandinia supracomposita*, демонстрирующие концентрический план строения организмов с низкокониической формой тела. Эти находки дополняет многочисленная и морфологически разнообразная группа зеленых сифоновых водорослей. Тафономический анализ ципандиний позволяет относить их к представителям бен-тоса. Прикрепленный образ жизни характерен для сифоновых водорослей, отнесенных к трем большим группам, рассматриваемым в ранге современных порядков: Siphonales, Siphonocladales и Dasycladales. Новые находки свидетельствуют о высокой степени диверсификации позднерифейских микробиот и, в частности, о значительно более древнем возрасте возникновения сифоновых водорослей, чем считалось раньше.

В палеонтологической летописи Земли позднерифейский период отмечается уже с самого начала заметной дифференциацией органического мира в разных, географически удаленных точках на разных континентах. (Schopf, 1968; Vidal, 1976; Hofmann, Jackson, 1994; Butterfield et al., 1994; Xiao et al., 2002; Javaux et al., 2003).

Понимание природы древнейших микроорганизмов, их морфологии, образа жизни, циклов и этапов развития дает основу для оценки биотических факторов в истории докембрийской биосферы Земли и для реконструкции биологической эволюции в целом.

Ляхандинская микробиота из отложений нерюенской свиты лахандинской серии (р. Мая, Учуро-Майский регион Юго-Восточной Сибири, возраст отложений 1015–1025 млн лет), является одной из наиболее представительных биот для начала позднего рифея. Более 90 таксонов микрофоссилий демонстрируют большое морфологическое разнообразие древних организмов, разных по своей природе. Наблюдается значительное увеличение размеров и численности микрофоссилий на границе среднего и верхнего рифея (Тимофеев, Герман, 1979; Герман, Тимофеев, 1985; Герман, 1990). В данной статье представлена краткая характеристика новых морфотипов микрофоссилий, отражающих время появления биологических инноваций.

Микрофоссилии *Cyrandinia supracomposita* Hermann

При изучении сообщества лахандинской микробиоты обнаружены микрофоссилии *Cyrandinia supracomposita* Hermann, отличающиеся от широко известных акритарх планом строения их тела (Герман, Подковыров, 2002). Большая часть акритарх в прижизненном состоянии представляли собой объемные сфероморфные одноклеточные организмы. Обладая прочной и эластичной оболочкой, после литификации в постмортальном состоянии акритархи сохраняются в виде плоских сфер, прижизненный объем которых уходит в различно образуемые складки смятия – лейосферный тип сохранности. Тафономия и сохранность *Cyrandinia* указывали на то, что в прижизненном состоянии эти организмы имели низкокониическую – чашевидную форму. Расширенный зонтик микрофоссилий при засыпании осадком распрямлялся, а периферийная зона приобретала щелевидное растрескивание (рис. 1а, 1б).

В ископаемом состоянии тело ципандиний округлое в очертании, плоское и подразделено на три концентрические зоны, различающиеся по плотности их текстуры и цвету. Центральная зона плотная, темная, гомогенная или комковатая, имеет округлую форму. Эта зона пролонгируется в менее плотную и более светлую зону, переходящую в утонченную до пленочной толщины краевую зону. При видимой утонченности эта зона была достаточно прочной, вероятно, упругой. Специфичность микрофоссилиям *Cyrandinia*

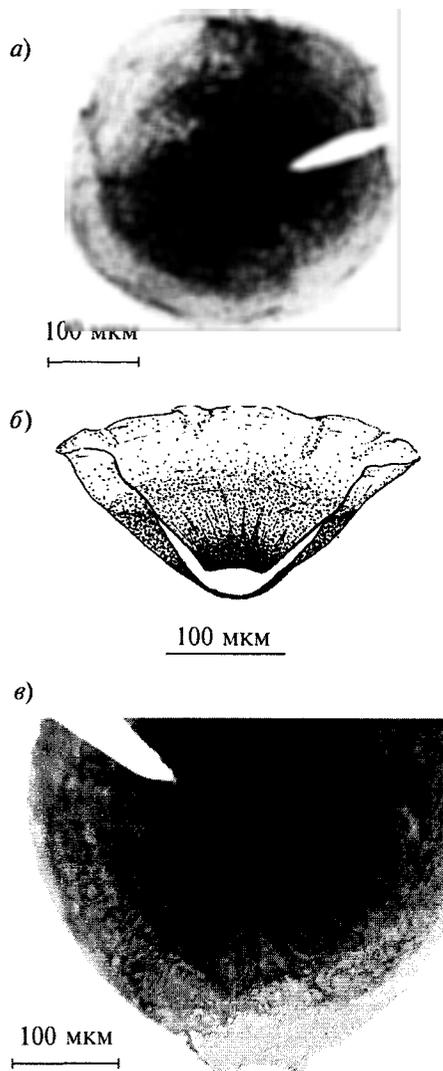


Рис. 1. *Cyranadinia supracomposita* Hermann. а, в – сохранность микрофоссилий; б – реконструкция формы тела

придает наличие радиально направленных узких и прямых «лучей-каналов». Они отходят от центральной уплотненной зоны, проходят через вторую зону и теряются в самой тонкой, краевой зоне. Размеры микрофоссилий колеблются в пределах 300–500 мкм (рис. 1).

Микрофоссилии *Cyranadinia* реконструируются как бентосные организмы с низкоконической формой тела, крепившиеся к субстрату уплотненной центральной зоной, захороненные *in situ* (рис. 1а). Хорошей сохранности седентарных организмов способствовали благоприятные обстановки седиментации: быстрое захоронение на месте обитания в тонкодисперсном глинистом материале, вероятное отсутствие турбулентности без дальнейшего переноса осадков по дну умеренно мелководного морского бассейна.

Наблюдаемый концентрический план строения рифейских *Cyranadinia*, наличие у них расходящихся от центральной уплотненной зоны радиально направленных каналов сравнимы с планом строения некоторых вендских *Cyclozoa*, кишечнополостных простого

строения, симметрия которых именуется монаксонной гетерополярной бесконечно большого порядка (Федонкин, 1987). *Cyranadinia* могут рассматриваться как организмы, адаптированные в процессе филогенеза к изменениям среды обитания. Вполне возможно, что план строения и приобретенные ими устойчивые свойства новой структуры наследовались в дальнейшем вендскими многоклеточными мягкотелыми организмами.

Микрофоссилии класса Siphonophyceae

В отложениях игниканской свиты лахандинской серии обнаружена своеобразная группа ископаемых растительных организмов с сифональной структурой слоевища. Отличительной чертой водорослей сифонного типа является либо полное отсутствие клеточных перегородок в вегетативном состоянии, либо перегородки возникают при отчленении органов размножения. По внешнему виду слоевища сифоновых водорослей очень разнообразны.

Многочисленная морфологически разнообразная альгофлора зафиксирована на сапропелевых пленках, отображающих расположение водорослей в постмортальном состоянии. Хорошо сохранившиеся крупные фрагменты водорослей нитевидного строения, часто несущие боковые ответвления разнообразной формы и размеров, встречаются в тесной ассоциации с многочисленными сферическими и цилиндрическими клетками во всевозможных вариантах соединения их друг с другом и с талломами водорослей. Особенности строения и общая организация ископаемых остатков свидетельствуют в пользу их принадлежности к зеленым водорослям (Определитель..., 1980).

Основываясь на всестороннем изучении богатого фактического материала, анализе индивидуальных, сохранившихся у водорослей характерных признаков (форма, структура слоевища, форма и размеры боковых ответвлений), автор считает возможным причислить позднерифейские ископаемые остатки к классу Siphonophyceae отдела Chlorophyta и отнести их к трем большим группам первично морских водорослей, характеризующихся сравнительно однообразным циклом их развития и рассматриваемых в ранге современных порядков: Siphonales, Siphonocladales и Dasycladales (Виноградова, 1976). Считается, что в единой по своему происхождению группе водорослей сифонного комплекса разделение Dasycladales и Siphonales произошло очень рано, на стадии моноэнергидной организации, тогда как Siphonocladales предположительно отделились от Siphonales позднее, после формирования сифонной структуры (Виноградова, 1976).

В имеющихся классификациях и филогенетических схемах многие высшие таксоны зеленых водорослей заметно различаются рангом, объемом и по-



Объяснение к табл. 1. Позднерифейские представители сифоновых водорослей

- Фиг. 1–6.** Микрофоссилии порядка Siphonales: 1 – таллом с анастомозирующими узкими сифонами, проросшими от ? зиготы, экз. № 7/1 – 18.04.77; 2 – клетка с сифоном внутри, экз. № 7/2 – 18.04.77; 3 – таллом с боковыми ветвями – почками, экз. № 7/19 – 27.04.77; 4 – нить без перегородок с плоским строением в базальной части, экз. № 7/2 – 18.04.77; 5 – клетка с сифоном внутри, экз. № 7/4 – 19.04.77; 6, 6а – пустотелая клетка (6 – фото, 6а – рисунок), экз. № 7/3 – 19.04.77; 7, 8 – рисунки современных водорослей Protosiphon.
- Фиг. 9–17.** Микрофоссилии порядка Siphonoclaales: 9, 10 – род Pithophora современных сифонокладовых водорослей; 11 – фрагмент таллома, отражающий сегрегативное деление, экз. № 7/3 – 19.04.77; 12, 17 – фрагменты с неравномерными вздутиями и сужениями талломов, несущих боковые ветви – почки, экз. 7/1 – 18.04.77; 13, 14, 16 – короткие фрагменты с разнообразным чередованием сужения и расширения талломов, экз. 7/1 – 18.04.77; 15 – фрагмент таллома с боковыми ветвями цилиндрической формы, экз. № 7/5 – 20.04.77. Масштаб линейки – 100 мкм

ложением в системе. Так, сифоновые водоросли иногда рассматриваются как порядок Bryopsidales-Siphonales (Курс...1981). На основании изучения ископаемой альгофлоры, представленной талломами не только нитевидной формы, заметно преобладание у них боковых ветвей характерной цилиндрической формы, наблюдаемой у современных водорослей рода Bryopsis. Эти так называемые ветви – «перышки», распола-

гаются вертикально и вегетативное размножение бриопсиса легко происходит посредством отделения боковых ветвей – «перышек» (табл. 1, фиг. 15, ср. рис. 2).

К порядку Siphonales отнесены ископаемые водоросли, слоевища (талломы) которых изменчивы по форме. Среди встречаемых фрагментов слоевищ выделяются по меньшей мере три характерных морфотипа. Возможно, они связаны с различными стадиями



Рис. 2. Общий вид таллома современных водорослей рода *Byropsis*

онтогенеза. Так, например, отдельно выделяются длинные, пузыревидные пустотелые клетки, способные к прорастанию вытянутой несептированной нитью. Другой тип представлен подобными клетками, по центру которых вдоль длинной оси проходит одиночная широкая трубка (сифон). Третий морфотип составляют фрагменты нитевидных талломов полисифонного строения с параллельно расположенными или анастомозирующими узкими сифонами (табл. 1, фиг. 1–8).

В порядок *Siphonocladales* включены водоросли, слоевище которых состоит из многих ценоцитных сегментов, имитирующих клетки. Форма слоевища

нитевидная, без перегородок, с нерегулярно повторяющимися сжатиями и расширениями, от которых могут отходить короткие боковые ветви преимущественно первого порядка (табл. 1, фиг. 9–17).

В порядок *Dasycladales* отнесены водоросли с разнообразным строением талломов. Характерной особенностью дазикладовых водорослей является наличие боковых ветвей, неодинаковых по размеру и форме, одного и более порядков. Боковые ветви местами образуют подобие мутовок, отходя от одного места их положения на слоевище (рис. 3).

Совместно с фрагментами нитевидных слоевищ встречаются многочисленные одно-, двух-, трех-«клеточные» структуры и разрозненные мелкие сферы, которые рассматриваются как родственные формы, являющиеся, по всей видимости, начальными стадиями развития сифоновых водорослей. Зафиксированные на разных жизненных циклах, эти структуры демонстрируют самые разные способы прорастания, отражая собой большую динамику развития древних сифоновых водорослей в позднем рифее (табл. 1, фиг. 13–14).

Систематическое положение современных сифоновых водорослей среди остальных групп зеленых водорослей пока не вполне ясно. Предполагается, что развитие нитчатого слоевища шло у них от кокковой ступени организации (*Protococcorhuseae*).

Вразрез с бытующим до сих пор представлением о появлении несомненных *Siphonophyceae*, начиная с нижнего кембрия (*Кордэ, 1950; Гниловская, 1972* и ссылки в этой работе), найденная в лахандинской серии Сибири ископаемая альгофлора дает основание полагать, что время истинного возникновения сифоновых водорослей могло быть много раньше, чем миллиард лет тому назад. Иначе невозможно объяснить такое большое разнообразие и высокую степень организации ископаемых остатков, встре-

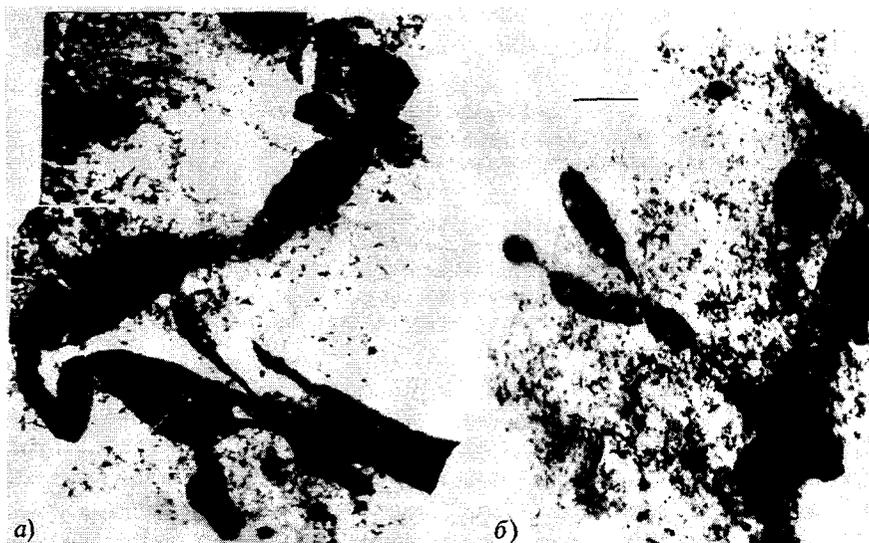


Рис. 3. Докембрийские представители дазикладовых водорослей: а) слоевище с боковыми ветвями разной формы и разных размеров; б) фрагмент нитевидного таллома с боковой ветвью трех порядков. Масштаб линейки – 100 мкм

ченных в породах позднерифейского возраста. Ранее, из этой же микробиоты описаны водоросли *Paleovaucheria* (Герман, 1981), рассматриваемые в составе сифоновых водорослей (Курс..., 1981).

Позднерифейские сифоновые водоросли были микроскопическими, неминерализованными бентосными растениями, которые в дальнейшей их эволюции стали обывзвествляться. Приспособленность к новым условиям среды обитания, приобретенная стратегия самых разных способов размножения (вегетативного, бесполого, полового) позволили этим водорослям стать в палеозое доминирующими известковыми породообразующими организмами.

Литература

- Виноградова К. Л. (1976) Циклы развития Chlorophyta и некоторые вопросы их эволюции // Ботан. журн. Л.: Наука, 1976. Т. 61. № 8. С. 1041–1045.
- Герман Т. Н. (1981) Нитчатые микроорганизмы лахандинской свиты реки Май // Палеонтол. журн. 1981. № 2. С. 126–131.
- Герман Т. Н., Тимофеев Б. В. (1985) Eosolenides – новая группа проблематических организмов позднего докембрия // Проблематики позднего докембрия и палеозоя. М.: Наука, 1985. С. 9–15.
- Герман Т. Н. (1990) Органический мир миллиард лет тому назад // Л.: Наука, 1990. 52 с.
- Герман Т. Н., Подковыров В. Н. (2002) О находках рифейских диморфных организмов // Палеонтол. журн. 2002. № 3. С. 3–10.
- Гниловская М. Б. (1972) Известковые водоросли среднего и позднего ордовика Восточного Казахстана. Л.: Наука. 196 с.
- Кордэ К. Б. (1950) Dasycladaceae из кембрия Тувы // ДАН СССР. 1950. Т. LXXIII. № 2. С. 371–374.
- Определитель пресноводных водорослей СССР. (1980) Зеленые, красные и бурые водоросли. Л.: Наука. 248 с.
- Курс низших растений (1981) Под ред. М. В. Горленко. М.: Высш. школа. 504 с.
- Тимофеев Б. В., Герман Т. Н. (1979) Докембрийская микробиота лахандинской свиты // Палеонтология докембрия и раннего кембрия. Л.: Наука, 1979. С. 137–147.
- Федонкин М. А. (1987) Бесскелетная фауна венда и ее место в эволюции метазоа. М., Наука. 175 с.
- Butterfield N. J., Knoll A. H., Swett K. (1994) Paleobiology of the Neoproterozoic Svanbergfjellet Formation, Spitsbergen // Fossils and Strata. 1994. № 34. P. 1–85.
- Hofmann H. J., Jackson G. D. (1994) Shale-facies microfossils from the Proterozoic Bylot Supergroup, Baffin Island, Canada // Jour. of Paleontology. 1994. Part III of III. P. 1–33.
- Javaux E. J., Knoll A., Walter M. (2003) Recognizing and interpreting the fossils of early eukaryotes // Origin of life and Evolution of the Biosphere. 2003. V. 33. P. 75–94.
- Schopf W. J. (1968) Microflora of the Bitter Springs Formation, Late Precambrian, Central Australia // Jour. of Paleontology. 1968. V. 42. P. 651–688.
- Vidal G. (1976) Late Precambrian Microfossils from the Visingsö Beds in Southern Sweden // Fossils and Strata. 1976. № 9. 57 p.
- Xiao S., Yuan X., Steiner M., Knoll A. (2002) Macroscopic carbonaceous compressions in a terminal Proterozoic shale: a systematic reassessment of the Miaoye biota, South China // Jour. of Paleontology. 2002. V. 76. № 2. P. 347–376.

КОМПЛЕКСЫ МИКРОФОССИЛИЙ ВЕНДА ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ И ИХ БИОСТРАТИГРАФИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Е. Ю. Голубкова, Е. Г. Раевская

Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург
Lena@ER14812.spb.edu

В результате биостратиграфических исследований верхнего рифея – нижнего венда Восточной Сибири были пересмотрены возрастные интерпретации отложений, вмещающих микрофоссилии пертататского типа и проведено сопоставление нижневендских горизонтов разных фациальных регионов Сибирской платформы.

Стратиграфия верхнего докембрия Сибирской платформы и, в частности, венда разрабатывается и совершенствуется большой группой специалистов уже много лет (Решения..., 1989; Рифей и венд..., 2005 и ссылки в этой работе). Однако до сих пор существуют расхождения в представлениях об объемах и положении границ рифея и венда в осадочных сериях разнофациальных регионов Сибири. Благодаря биостратиграфическим исследованиям переходных верхнерифейских-вендских отложений Восточной Сибири в последние годы были получены новые данные, позволившие существенно обогатить палеонтологическую характеристику пород, а также заострить внимание на группе органикостенных микрофоссилий как, безусловно, перспективной в решении стратиграфических проблем региона.

Акритархи вендского облика (крупные акантоморфные оболочки пертататского типа) обнаружены в более чем сорока скважинах внутренних районов Сибири (Волкова и др., 1980; Файзулина и др., 1982; Рудавская, 1985; Пятилетов, 1983; Рудавская, Васильева, 1989; Колосова, 1991; Moczydlowska et al., 1993; Граусман и др., 1996; Moczydlowska, 2005; Файзуллин, 1998; Наговицин и др., 2004; Голубкова, Кузнецов, 2007; Голубкова, Раевская, 2007). Подобные микрофоссилии широко известны за пределами Сибирской платформы в вычегодской свите Мезеньской синеклизы на Русской плите (Вейс и др., 2006; Vorob'eva et al., 2007), в отложениях группы Скотиа на Шпицбергене (Knoll, 1992), в формации Доушаньто Китая (Zhang et al., 1998; Xunlai, Hofman, 1998), в формации Ифракрол Индии (Tiwari, Knoll, 1994), а также в отложениях разных осадочных бассейнов Австралии: группа Унгола Восточного бассейна Оф-

фисер, группа Виллена рифтового комплекса Аделаид и формация Пертататака бассейна Амадеус (Jenkins et al., 1992; Zang, 1996; Grey, 2005; Grey, Calver, 2007), где они служат основой биостратиграфических построений, вплоть до разработки зональной стратиграфической шкалы с возможным применением ее в качестве международного стандарта (Grey, 2005; Grey, Calver, 2007). Вместе с тем предложенная акритарховая шкала эдиакария Австралии не была пока апробирована за пределами этого континента.

Наши исследования были направлены на обобщение данных по всем местонахождениям акантоморфных акритарх пертататского типа на Сибирской платформе с проведением сравнительного анализа и качественной переоценки биостратиграфической значимости имеющегося палеонтологического материала. С географических позиций в рассмотрение вошли территории Непско-Ботуобинского, Предпатомского, Сюгджерского, Лено-Анабарского, Жуинско-Ленского и Березовского структурно-фациальных районов (рис. 1). В основу работы легли опубликованные и фондовые материалы по всем перечисленным территориям, а также новые данные по Непско-Ботуобинскому и Жуинско-Ленскому районам.

Непско-Ботуобинский и Предпатомский районы

В Непско-Ботуобинском и Предпатомском районах изучены коллекции из 5 скважин (Пелейдуйская-750, Озерная-761, Западная-741, Западная-742 и Отраднинская-314-1). Обнаруженные в скважинах микрофоссилии присутствуют только в терригенных породах паршинской свиты непского горизонта и не встречаются ни в подстилающих, ни в перекрываю-

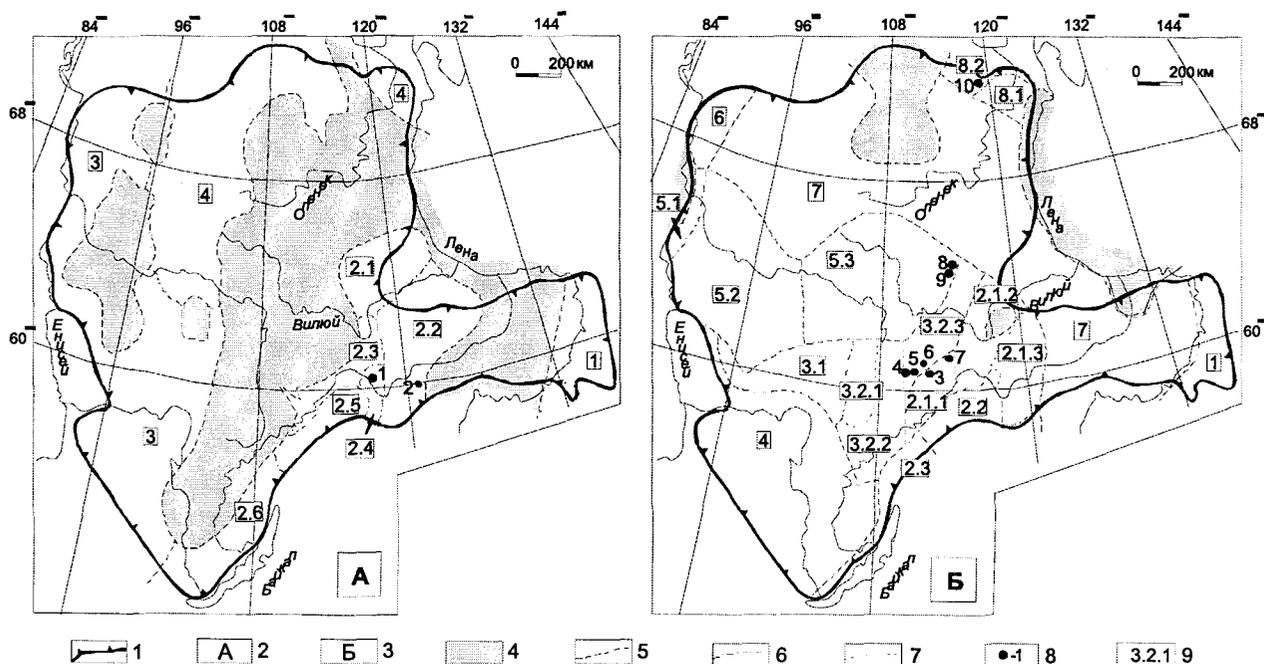


Рис. 1. Местонахождение рассматриваемых комплексов микрофоссилий на территории Восточной Сибири.

1 – граница Сибирской платформы; 2 – схема структурно-фациального районирования Сибирской платформы в рифейское время (Рифей и венд..., 2005 с изменениями); 3 – схема структурно-фациального районирования Сибирской платформы в вендское время (Рифей и венд..., 2005 с изменениями); 4 – отсутствие рифейских отложений на схеме А / отсутствие вендских отложений на схеме Б; 5 – граница фациальных регионов; 6 – граница фациальных районов; 7 – граница фациальных зон; 8 – местонахождение рассматриваемых комплексов микрофоссилий: 1 – разрез р. Ура, 2 – скв. Торга-1, 3 – скв. Озерная-761, 4 – скв. Западная-741, 5 – скв. Западная-742, 6 – скв. Пелейдуйская-750, 7 – скв. Отраднинская-3141, 8 – скв. Накынская-2950, 9 – скв. Дюданская-2910, 10 – скв. Чарчикская-1; 9 – индексы регионов, районов, зон.

Схема А: 1 – Учуро-Майский регион; 2 – Байкало-Патомский регион; 2.1 – Средневилюйский район; 2.2 – Березовский район; 2.3 – Предпатомский район; 2.4 – Жуинско-Ленский район; 2.5 – Витимо-Чайский район; 3 – Енисейский регион; 4 – Лено-Анабарский регион.

Схема Б: 1 – Учуро-Майский регион; 2 – Байкало-Патомский регион; 2.1 – Предпатомский район; 2.1.1 – Ньюско-Пелейдуйская зона; 2.1.2 – Вилючанская зона; 2.1.3 – Березовская зона; 2.2 – Патомский район; 2.3 – Байкальский район; 3 – Катангско-Ботубобинский регион; 3.1 – Катангский район; 3.2 – Непско-Ботубобинский район; 3.2.1 – Гаженская зона; 3.2.2 – Приленско-Непская зона; 3.2.3 – Ботубобинская зона; 4 – Ангарский регион; 5 – Турухано-Сюджерский регион; 5.1 – Туруханский район; 5.2 – Бахтинский район; 5.3 – Сюджерский район; 6 – Игаро-Норильский регион; 7 – Анабаро-Алданский регион; 8 – Оленекский регион; 8.1 – Хорбусуонский район; 8.2 – Лена-Анабарский район

ших отложениях. Причем их видовое разнообразие существенно меняется по латерали. Находясь в объеме приблизительно одного стратиграфического интервала, в разных фациальных зонах отчетливо обособляются две таксономические ассоциации, условно выделенные в два комплекса: комплекс I с *Appendisphaera grandis* – *A. tenuis* – *Talakania obscura* и комплекс II с «*Polygonium*» *cratum*.

Первый комплекс характеризует отложения паршинской свиты, вскрытые в четырех скважинах Непско-Ботубобинского района, и содержит богатый набор акантоморфных акритарх (*Appendisphaera grandis* (Moczydl. et al.) emend. Moczydl., *A. tenuis* (Moczydl. et al.) emend. Moczydl., «A.» *tabifica* Moczydl. et al., *Tanarium paucispinosum* Grey, *T. tuberosum* Moczydl. et al., *Lophosphaeridium* sp. и некоторые другие), оболочки с продольными тяжами *Cucumiforma vanavaria* Mikh., двухслойные *Pterospersimorpha insolita* (Tim.) emend. Mikh. и овальные формы *Navifusa majensis* Pjat., простые сферические лейосферидии и обильные нитчатые формы *Talakania obscura* Kol., *Polytrichoides lineatus* Herm., *Glomovertella glomerata* Jank., *Siphonophycus robustum* (Schopf) Knoll et al., *Siphonophycus* sp., *Oscillatoriopsis* sp. и некоторые другие. Особый интерес вызывают оболочки найденные в скв. Западная-742 (гп. 1820 м) с многократно ветвящимися тонкими анастомозирующими выростами, образующими нерегулярную сетку или срастающимися в причудливую спутанную кайму. Похожий план строения оболочек просматривается у некоторых австралийских микрофоссилий из Пертататакской Формации (Zang, Walter, 1992; Grey, 2005). В вендских отложениях нашей территории такие формы прежде не были известны.

Второй комплекс отличается более бедным составом микрофоссилий и установлен пока только в одной скв. Отраднинская-314-1 (гп. 2603–2604,4 м) Предпатомского района. В опробованных отложениях акантоморфные акритархи *Appendisphaera* не встречены. На фоне транзитных лейосферных оболочек и нитчатых *Siphonophycus robustum* (Schopf) Knoll в большом количестве присутствуют только своеобразные формы «*Polygonium*» *cratum* (Zang) emend. Grey. Эти формы также обнаружены на территории

России впервые. Прежде они были описаны только в Австралии из отложений Пертататакской Формации (Zang, Walter, 1992; Grey, 2005) и в Китае, в Формации Дощаньто (Zhang et al., 1998), где они были найдены в ассоциации с другими акантоморфными акритархами.

Различное соотношение таксонов и выраженное замещение одних форм другими по латерали является, вероятно, отражением углубления бассейна в восточном направлении. Однако для подтверждения намеченной взаимосвязи необходимо изучение большего количества материала с учетом результатов палеофациальных исследований.

Сюгджерский район

Разрез венда Сюгджерского района представлен тирским и даниловским горизонтами. Первый сложен отложениями буюкской свиты, а второй охватывает успунскую, кудулахскую и юряхскую свиты. Алевриты нижней части разрезов скважин Дюданская-2910 и Накынская-2950, расположенных на границе с Ботубобинской зоной Непско-Ботубобинского региона, содержат микрофоссилии безусловно ранневендского облика. Пересмотр рабочих коллекций В. А. Рудавской по скв. Накынская-2950 позволил дополнить микрофитологическую характеристику вмещающих пород. Помимо *A. grandis* и *T. tuberosum* в интервале 3062–3068 м нами были установлены также *A. tenuis* Moczydł et al., *Tanarium conoideum* (Kol.) emend. Moczydł et al., *Tanarium sp.*, *Leiosphaeridia minutissima* (Naum.) emend. Jank. и *L. tenuissima* Eis., *Navifusa majensis* Pjat., оболочки с округлыми выростами-выступами *Pulvinosphaeridium sp.*, нитчатые *Talakania obscura* Kol., *Oscillatoriopsis sp.*, *Siphonophycus spp.*, *Clavitrichoides rugosus* Mikh., кольцевидные образования и растительные пленки.

Исходя из принятой стратиграфической схемы расчленения венда Сибирской платформы, на территории Сюгджерского района отсутствуют отложения нижнего венда (непский горизонт) (Решение..., 1989, Рифей и венд..., 2005). Однако общий облик описанного комплекса микрофоссилий свидетельствует в пользу принадлежности содержащих его пород именно непскому горизонту венда.

Лено-Анабарский район

Стратиграфия верхнепротерозойских толщ Лено-Анабарского района до конца не разработана и во многом противоречива. Вместе с тем акантоморфные микрофоссилии ранневендского облика известны на этой территории давно, но их видовые определения были, к сожалению, изначально ошибочными (Рудавская, Васильева, 1989; Граусман и др., 1996;

Moczydłowska et al., 1993), что привело к сопоставлению вмещающих пород с нижним кембрием. Работа по ревизии накопленного палеонтологического материала по данной территории только разворачивается. Относительно богатые комплексы растительных микроостатков выявлены в скважинах: Бурская-3410, Хастанская-930 и Чарчкская-1. Особую важность при этом имеет скв. Хастанская-930, где в одном разрезе наблюдается смена верхнерифейской биоты лахандинского типа (инт. 2904–2922 м) на очевидную ранневендскую биоту пертататакского облика (2425–2433 м). Нигде на территории Сибирской платформы такая последовательность в едином разрезе пока не была установлена. Нахождение в скв. Бурская-3410 комплекса микрофоссилий, характерного для верхнего рифея, а в скв. Чарчкская-1 богатой биоты ранневендского типа увеличивают коррелятивный потенциал и достоверность датирования вмещающих отложений.

Жуинско-Ленский район

В Жуинско-Ленском районе верхнепротерозойские терригенно-карбонатные отложения объединены в байкальский комплекс, считающийся общесибирским стратиграфическим горизонтом (Рифей и венд..., 2005). Однако возрастная интерпретация этого горизонта принимается разными авторами по-разному: от среднего-верхнего рифея (Дольник, 2000 и ссылки в этой работе) до терминальной части верхнего рифея (Файзуллин, 1998; Наговицин и др., 2004).

Пересмотр палеонтологической характеристики этих отложений привел к заключению об их вероятном ранневендском возрасте. Критический анализ известных в литературе данных по микрофоссилиям дал следующие результаты: 1 – большинство выявленных в регионе таксонов являются либо транзитными, либо эндемичными (иногда сомнительными остатками), 2 – большую группу микрофоссилий составляют формы, морфология которых требует дополнительного глубокого изучения, поскольку в некоторых случаях установлено их ошибочное сопоставление с типичными поздне-рифейскими или палеозойскими видами, 3 – появляющиеся в верхней части байкальского комплекса *Granomarginata*, *Leiomarginata* и *Michrystridium* позволяют относить верхнюю часть разреза к венду, 4 – в отложениях уринской свиты, без сомнения, присутствуют вендские формы (*Cavaspina*, *Eotylotopalla*, «*Goniosphaeridium*», *Gyalosphaeridium* и *Tanarium*).

Для получения нового, дополнительного материала нами были исследованы образцы из коллекционного каменного материала А. В. Сочавы, отобранные из средней части двадцати метровой аргилитово-песчаной пачки уринской свиты, выходы которой обнажаются на правом берегу р. Уры (левый приток р. Лены), в 3 км от устья. В ходе проведенных нами

Акритарховая зональная шкала Австралии (Grey, 2005; Grey, Calver, 2007)		Непская биота						Уринская биота					
Эдиакарский комплекс акантоморфной палинофлоры (ECAP)	<i>Ceratosphaeridium mirabile</i> / <i>Distosphaera australica</i> / <i>Apodastoides verobturatus</i>												
	<i>Tanarium irregulare</i> / <i>Ceratosphaeridium glaberosum</i> / <i>Multifronsphaeridium pelorium</i>												
	<i>Tanarium conoideum</i> / <i>Schizofusa risoria</i> / <i>Variomargosphaeridium litoschum</i>												
	<i>Appendisphaera barbata</i> / <i>Alicesphaeridium medusoidum</i> / <i>Gyalosphaeridium pulchrum</i>												
Эдиакарская леиосферная палинофлора (ELP)	<i>Leiosphaeridia jacutica</i> / <i>Leiosphaeridia crassa</i>												

Рис. 2. Диапазоны распространения значимых таксонов непской и уринской микробиот в стратиграфической последовательности эдиакарских комплексов микрофоссилий Австралии (Grey, Calver, 2005; Willman, Moczyłowska, 2007)

исследований в двух образцах (984-6 и 984-7) были обнаружены микрофоссилии удовлетворительной и хорошей сохранности.

Среди них были определены оболочки со сложнопостроенными фуркатными выростами *Multifronsphaeridium pelorium* Zang emend. Grey, ? *Variomargosphaeridium litoschum* Zang. и *Dicrospinasphaera virgata* Grey, микрофоссилии с единичным выростом *Ceratosphaeridium glaberosum* Grey, формы с простыми выростами разной морфологии *Ericosphaera* sp., ? *Sinosphaera rupina* Zhang et al., *Tanarium conoideum*, *Tanarium* sp., «*Goniosphaeridium*» *digitiforme*, *Cavaspina acuminata* (Kol.) emend. Moczył. et al., *Lophosphaeridium* sp. Также обнаружены сферические *Leiosphaeridia jacutica* (Tim.) emend. Mikh. et Jank., *L. minutissima* (Naum.) emend. Jank., *L. tenuissima* Eis., *Pterospermopsimorpha* sp. и нитчатые *Siphonophycus* sp., *Oscillatoriopsis* sp.

Полученная биостратиграфическая характеристика опробованных отложений согласуется с результатами, полученными в текущем году независимым геохимическим методом. По установленным Sr-изотопным характеристикам, карбонатные породы классического байкальского комплекса могут быть сопоставлены только с отложениями венда (Голубкова, Кузнецов, 2007).

Березовский район

В Березовском районе в отложениях торгинской свиты, сопоставляемой по положению в разрезе с верхним рифеем (Рифей и венд..., 2005), присутст-

вуют микрофоссилии *Cavaspina acuminata* и *Talakania obscura* (Колосова, 1991), ранневендский возраст которых не вызывает сомнений. Эти виды характерны для непского горизонта Непско-Ботуобинской антеклизы, где они ассоциируют с другими крупными акантоморфными акритархами пертататакского типа.

В рассмотренных структурно-фациальных районах в отложениях верхнего докембрия были выявлены разнообразные комплексы микрофоссилий, которые по специфическому набору видов разделяются на две богатые (непская и уринская) и две обедненные (отрадинская и торгинская) биоты. Имеющие разный таксономический облик все эти биоты интерпретируются нами как ранневендские. Но их более точное стратиграфическое положение относительно друг друга и относительно предложенной в Австралии зональной шкалы нижнего венда по акритархам (Grey, 2005; Grey, Calver, 2007) пока не вполне ясно.

При сравнении таксономических характеристик наиболее богатых непской и уринской биот Восточной Сибири, видно, что за исключением одного общего элемента *Tanarium conoideum* они совершенно непохожи (рис. 2) и на первый взгляд представляются разновозрастными. Однако все из установленных диагностических таксонов присутствуют в нижневендских отложениях Австралии и встречаются совместно (Grey, Calver, 2007). Учитывая диапазоны их стратиграфического распространения (рис. 2) мы могли бы, вероятно, сузить возрастной интервал этих биот до двух австралийских зон: *Tanarium conoideum* / *Schizofusa risoria* / *Variomargosphaeridium litoschum* (Tc-Sr-VI) и *Tanarium irregulare* / *Ceratosphaeridium glaberosum* / *Multifronsphaeridium pelorium* (Ti-Cg-Mp).

Но объяснить видовые различия непской и уринской биот, а также уточнить их стратиграфическое положение относительно друг друга на основе имеющихся на сегодняшний день данных, к сожалению, не представляется возможным. Может быть, новые палеонтологические находки позволят в дальнейшем сказать, что одна из этих биот стратиграфически ниже или выше другой. Непросто обстоит дело и с обедненными биотами ввиду ограниченности диагностических характеристик.

Тем не менее нижний венд в целом уверенно распознается в разрезах Восточной Сибири по возникновению принципиально новых микробиот. Эти биоты имеют некоторую преемственность позднерифейского облика, выраженную в присутствии проходящих снизу таксонов, но резко отличаются появлением и высокой диверсификацией крупных акантоморфных акритарх, «осваивающих» новые планы строения и орнаментации оболочек.

Для обоснования возраста, бесспорно, можно использовать такие таксоны, как «*Appendisphaera*» *tabifica*, *A. tenuis*, *Ceratosphaeridium glaberosum*, *Dicospinasphaera virgata*, *Multifronsphaeridium pelorium*, «*Polygonium*» *cratum*, *Tanarium conoideum*, *Variomargosphaeridium litoschum*, которые мы предлагаем считать биостратиграфическими маркерами нижнего венда благодаря их ограниченному диапазону существования, широкой географии и морфологической выдержанности.

Биостратиграфический потенциал ранневендских микрофоссилий неоспорим, но для его полной реализации необходимо проведение целенаправленных исследований максимально протяженных разрезов в благоприятных фациальных областях.

Литература

- Вейс А. Ф., Воробьева Н. Г., Голубкова Е. Ю. (2006) Первые находки нижевендских микрофоссилий на Русской плите: таксономический состав и биостратиграфическое значение // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2006. Т. 14. № 4. С. 28–46.
- Волкова Н. А., Кирьянов В. В., Пятилетов В. Г., Рудаевская В. А., Трещетенкова А. А., Файзулина З. Х., Янкаускас Т. В. (1980) Микрофоссилии верхнего докембрия Сибирской платформы // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1980. № 1. С. 23–29.
- Голубкова Е. Ю., Кузнецов А. Б. (2007) Биостратиграфическая и St-хемостратиграфическая характеристика байкальского комплекса юга Сибирской платформы: рифей или венд? // Материалы Всерос. совещания «Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту)». Иркутск. ИЗК СО РАН. 2007. С. 58–60.
- Голубкова Е. Ю., Раевская Е. Г. (2007) Нижневендский комплекс микрофоссилий внутренних районов Сибирской платформы // Тр. Межд. конф. «Рассвет и закат вендской (эдиакарской) биоты. Происхождение современной биосферы». М.: ГЕОС, 2007. С. 39–42.
- Граусман В. В., Рудаевская В. А., Васильева Н. И. (1996) Стратиграфия верхнего докембрия и нижнего кембрия Оленекского поднятия // Отечественная геология. 1996. № 8. С. 30–35.
- Дольник Т. А. (2000) Строматолиты и микрофитолиты в стратиграфии рифея и венда складчатого обрамления юга Сибирской платформы. Новосибирск. Изд. СО РАН. 320 с.
- Колосова С. П. (1991) Позднедокембрийские шиповатые микрофоссилии востока Сибирской платформы // Альгология. 1991. Т. 1. № 2. С. 53–59.
- Наговицин К. Е., Файзуллин М. Ш., Якин М. С. (2004) Новые формы акантоморфных акритарх Байкалия Патомского Нагорья (Уринская свита, Восточная Сибирь) // приложение к журн. «Геология и геофизика» «Новости палеонтологии и стратиграфии». 2004. Т. 45. Вып. 6–7. С. 7–19.
- Пятилетов В. Г. (1983) Растительные микрофоссилии уринской свиты (Патомское Нагорье) // Стратиграфия позднего докембрия и раннего палеозоя Средней Сибири. 1983. С. 115–121.
- Решения четвертого межведомственного регионального совещания по уточнению и дополнению стратиграфических схем венда и кембрия внутренних районов Сибирской платформы (1989) Новосибирск. С. 40.
- Рифей и венд Сибирской платформы и ее складчатого обрамления / Стратиграфия нефтегазоносных бассейнов Сибири. Ред. Конторович А. Е. Новосибирск. 2005. 432 с.
- Рудаевская В. А. (1985) Стратиграфическое значение акритарх протерозоя – раннего кембрия для Сибирской и Русской платформ / Палинологические исследования отложений палеозоя и мезозоя севера СССР и Прикаспия. Ленинград. 1985. С. 4–12.
- Рудаевская В. А., Васильева Н. И. (1989) Талсинский комплекс акритарх Непско-Ботуобинской антеклизы / Фитостратиграфия и морфология спор древних растений нефтегазоносных провинций СССР. Ленинград. 1989. С. 5–11.
- Файзуллин М. Ш. (1998) Новые данные о микрофоссилиях Байкалия Патомского Нагорья // Геология и геофизика. 1998. Т. 39. № 3. С. 328–337.
- Файзулина З. Х., Лысова Л. А. (1982) Трещетенкова А. А., Галперова Е. М., Дробкова Е. Л. Биостратиграфия позднедокембрийских и раннекембрийских отложений непско-ботуобинского района // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1982. № 2. С. 13–26.
- Grey K. (2005) Ediacarian palynology of Australia // Association of Australasian Palaeontologists Memoir 2005. V. 31. 439 p.
- Grey K., Calver C. R. (2007) Correlating the Ediacaran of Australia / Eds. Vickers-Rich P., Komarower P. The Rise and Fall of the Ediacaran Biota // J. Geol. Soc. London. Special publ. 2007. V. 286. P. 115–135.
- Jenkins R. J. F., McKirdy D. M., Foster C. B., O'Leary T., Pell S. D. (1992) The record and stratigraphic implications of organic-walled microfossils from the Ediacaran (terminal Proterozoic) of South Australia // Geol. Mag. 1992. V. 129. P. 401–410.
- Knoll A. H. (1992) Microfossils in metasedimentary cherts of the Scotia Group, Prins Karl Forland, western Svalbard // Palaeontology. 1992. V. 35. P. 751–774.
- Moczydlowska M., Vidal G., Rudavskaya V. A. (1993) Neoproterozoic (Vendian) phytoplankton from the Siberian Platform, Yakutia // Palaeontology. 1993. V. 36. P. 495–521.

- Moczyłowska M.* (2005) Taxonomic review of some Ediacaran acritarchs from the Siberian Platform // *Precambrian Research*. 2005. V. 136. P. 283–307.
- Tiwari M., Knoll A. H.* (1994) Large acanthomorphic acritarchs from the Infrakrol Formation of the Lesser Himalaya and their stratigraphic significance // *J. Himalayan Geol.* 1994. V. 5. P. 193–201.
- Vorob'eva N. G., Sergeev V. N., Knoll A. H.* (2007) Microfossil assemblages from the Vycheгда Formation of the East-European Platform passive margin – a biostratigraphical model for the Upper Riphean (Cryogenian) / Vendian (Ediacaran) boundary / Materials of the International conference «The Rise and Fall of the Vendian (Ediacaran) Biota Origin of the Modern Biosphere» Moscow. Geos. 2007. P. 42–46.
- Willman S., Moczyłowska M.* (2007) Ediacaran acritarch biota from the Giles 1 drillhole, Officer Basin, Australia, and its potential for biostratigraphic correlation // *Precambrian Research*. 2007.
- Xunlai Y., Hofmann H. J.* (1998) New microfossils from the Neoproterozoic (Sinian) Doushantuo Formation, Wengan, Guizhou Province, southwestern China // *Alcheringa*. 1998. V. 22. P. 189–222.
- Zang W., Walter M. R.* (1992) Late Proterozoic and Cambrian microfossils and biostratigraphy, Amadeus Basin, central Australia // *Association of Australian Palaeontologists. Mem.* 1992. V. 12. 132 p.
- Zang W.* (1996) Early Neoproterozoic sequence stratigraphy and acritarch biostratigraphy, eastern Officer Basin, South Australia // *Precambrian Research*. 1996. V. 74. P. 119–176.
- Zhang Y., Yin L., Xiao S., Knoll A. H.* (1998) Permineralised fossils from the terminal Proterozoic Doushantuo Formation, South China // *Paleontological Soc. Mem.* 1998. V. 50. P 1–52.

Участники Программы Президиума РАН № 18

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН

Институт биоорганической химии им. М. М. Шемякина
и Ю. А. Овчинникова РАН

Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН

Институт прикладной математики им. М. В. Келдыша РАН

Институт биохимии им. А. Н. Баха РАН

Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН

Институт проблем машиноведения РАН

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
(химический факультет)

Институт динамики геосфер РАН

Геологический институт РАН

Институт эволюционной физиологии и биохимии им. И. М. Сеченова РАН

Институт цитологии РАН

Научно-исследовательский институт физики им. В. А. Фока СПбГУ

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН

Институт биохимии и физиологии микроорганизмов
им. Г. К. Скрябина РАН

Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург

